N° D'ORDRE :
79

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Mention : CHIMIE

PAR

KANJI G. ASHAR
Ingénieur Chimiste I. C. T.

1re THÈSE. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DICÉTIMINES ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 janvier 1948 devant la Commission d'examen.

MM. MIGNONAC ..... *Président.*
BÉDOS..... } *Examinateurs.*
TRICHÉ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

FACULTÉ DES SCIENCES DE TOULOUSE

Nom du candidat : **ASHAR.**

Prénoms : **Kanji G.**

Date de la soutenance : 21 janvier 1948.

Numéro d'ordre : 79.

ASHAR (Kanji G.). — Contribution à l'étude des dicétimines et de leurs dérivés. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 42 p., 4 fig.

Th. Doct. Univ. de Toulouse, 1948. N° 79.

ASHAR (Kanji G.). — Contribution à l'étude des dicétimines et de leurs dérivés. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 42 p., 4 fig.

Th. Doct. Univ. de Toulouse, 1948. N° 79.

ASHAR (Kanji G.). — Contribution à l'étude des dicétimines et de leurs dérivés. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 42 p., 4 fig.

Th. Doct. Univ. de Toulouse, 1948. N° 79.

ASHAR (Kanji G.). — Contribution à l'étude des dicétimines et de leurs dérivés. *Paris*, Masson, 1950. In-8°, 42 p., 4 fig.

Th. Doct. Univ. de Toulouse, 1948. N° 79.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548915_0015

N° D'ORDRE :
79

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Mention : CHIMIE

PAR

KANJI G. ASHAR
Ingénieur Chimiste I. C. T.

1re **THÈSE**. — CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DICÉTIMINES ET DE LEURS DÉRIVÉS.

2e **THÈSE**. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 21 janvier 1948 devant la Commission d'examen.

MM. MIGNONAC ..... *Président.*
BÉDOS..... } *Examinateurs.*
TRICHÉ..... }

PARIS
MASSON ET Cie, ÉDITEURS
LIBRAIRES DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE
120, BOULEVARD SAINT-GERMAIN

1950

UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

FACULTÉ DES SCIENCES

PERSONNEL

Administration :

MM. DUPOUY..... Doyen.
MIGNONAC..... Assesseur.

Honorariat :

DELTHEIL..... Recteur honoraire, Doyen honoraire.
DOP..... Doyen honoraire, Professeur honoraire.
JACOB..... Professeur honoraire.
DRACH..... Professeur honoraire.
BOUASSE..... Professeur honoraire.
SOURISSEAU..... Professeur honoraire.
CLARENS..... Professeur honoraire.
CAMICHEL..... Professeur honoraire, Membre de l'Institut.
MENGAUD..... Professeur honoraire,
BUHL..... Professeur honoraire,
DUFFOUR..... Professeur honoraire.

Professeurs :

ROY..... Mécanique rationnelle et appliquée, Correspondant de l'Institut.
DELTHEIL..... Calcul différentiel et intégral.
VANDEL..... Zoologie.
CATHALA..... Chimie physique et électrochimie.
MIGNONAC..... Chimie générale.
DESPAX..... Zoologie appliquée et hydrobiologie.
ESCANDE..... Mécanique des fluides.
JACQUES..... Mathématiques générales.
DUPOUY..... Physique.
PICHOT..... Physique.
GAUSSEN..... Botanique.
CASTÉRAS..... Géologie.
BÉDOS..... Chimie.
CHALAUD..... Botanique agricole.
CAPDECOMME..... Minéralogie.

Professeurs sans chaire :

NOUVEL..... Zoologie.
DUPIN..... Electrotechnique.
TEISSIÉ-SOLIER..... Electrotechnique.
GALLAIS..... Chimie.

Maîtres de Conférences :

MORQUER..... Botanique.
RIVALS..... Agriculture.

Chargé de Cours :

PALOQUE..... Astronomie.

Chargé de Conférences :

DURAND..... Astronomie.

Secrétariat :

DUCROS..... Secrétaire.

R. UNIV. BIBLIOTHEEK LEIDEN

A Mon Maître

Monsieur Georges MIGNONAC

Professeur à la Faculté des Sciences
Directeur de l'Institut de Chimie de Toulouse

A la Mémoire

de

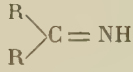
Martin BATTEGAY

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DES DICÉTIMINES ET DE LEURS DÉRIVÉS

Par Kanji G. ASHAR
Ingénieur-chimiste I. C. T.

INTRODUCTION

Le radical $=NH$ remplaçant l'oxygène carbonilique dans des cétones est le groupement caractéristique des cétimines. Dans la formule :



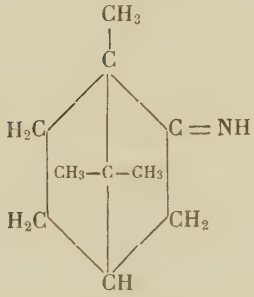
les résidus R peuvent être des radicaux aromatiques, aliphatiques ou les deux à la fois et on a ainsi des cétimines aromatiques, mixtes ou aliphatiques, mais ces dernières de même que les cétimines cyclaniques n'ont pas été isolées jusqu'à présent à l'état libre en raison de leur très grande instabilité.

D'autre part, on connaît depuis très longtemps les cétimines N-substituées (cétoanilines) préparées par diverses méthodes.

La première cétimine préparée, d'après nos connaissances (1), fut une cétimine terpénique : la camphre-imine de Tiemann, Mahla et Mering (1) ; et elle possède une stabilité particulière due à sa constitution.

---

(1) Il faut cependant noter qu'en 1891, Hantzsch et Kraft (2) ont obtenu le chlorhydrate de la diphénylcétimine en chauffant le diphénylidichlorométhane avec de l'uréthane à 130°. Ces auteurs signalent avoir isolé l'imine sous forme d'huile, par action d'ammoniac sur le sel mais n'indiquent aucune constante physique.



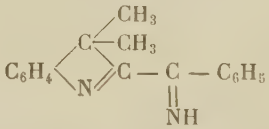
Blaise (3) en 1901, en introduisant la méthode de préparation des cétones par action des organomagnésiens mixtes de Grignard sur les nitriles :

$$R-C\equiv N + R'MgX \rightarrow R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}=NMgX$$

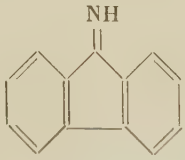
$$R-\underset{\displaystyle R'}{\underset{|}{C}}=NMgX + 2H_2O \rightarrow R-CO-R'$$

a indiqué l'existence, comme terme intermédiaire, d'un dérivé iminé.

Puis en 1909, Plancher et Giumelli (4) signalent avoir séparé un composé iminé intermédiaire dans la réaction de Blaise, en condensant le bromure de phénylmagnésium avec le diméthylindolinylformonitrile. Mais c'est un composé complexe dans lequel la fonction imine est stabilisée par les groupements qui l'entourent. D'ailleurs l'étude de cette substance n'a pas été poursuivie, aussi ses constantes et propriétés ne sont pas indiquées.

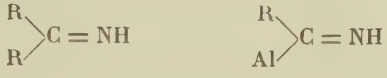


Kliegl (5), en 1910, a préparé la fluorénone-imine par réduction de la fluorénone-oxime mais il s'agit ici d'une cétimine ayant une constitution spéciale.



Ce n'est que depuis les travaux de Moureu et Mignonac (6) en 1913

qu'on connaît effectivement les cétimines (1). Ces auteurs, reprenant la réaction de Blaise, sont parvenus à isoler ces corps intermédiaires et en démontrant le mécanisme exact de la réaction ont établi une méthode régulière d'obtention des diarylcétimines et des alkylarylcétimines (cétimines mixtes) auxquelles ils ont attribué la constitution suivante :



où R et Al représentent respectivement un radical aromatique et aliphatique.

Leur méthode consiste, soit à décomposer à basse température (— 15°) la combinaison azotohalogénomagnésienne et à extraire l'imine par un solvant, soit à traiter directement la combinaison par un acide anhydre (HCl, acide acétique), puis libérer la base de son sel au moyen d'ammoniac sec. Ces auteurs ont préparé ainsi diverses cétimines tant aromatiques que mixtes et leurs dérivés acétylés.

Ils ont en outre préparé et étudié les substances résultant de la condensation de deux molécules d'une cétimine mixte avec perte d'une molécule d'ammoniac, qu'ils ont appelées cétisocétimines.

Depuis leurs travaux, plusieurs chercheurs, parmi lesquels Tchitchibabine et Koriaguine (8), Bary (9), Bruylants (10), Jaspers (11), Mme Ramart-Lucas et Salmon-Legagneur (12) ont contribué par la même méthode à accroître la liste des cétimines.

On a aussi essayé, mais en vain jusqu'ici, d'obtenir des cétimines éthyléniques (Bruylants et Gevaert (13)); et Jirou (14) en cherchant à préparer des cétimines acétyléniques, n'a pu les obtenir qu'à l'état polymérisé.

De même qu'il existe des di-alcools, di-aldéhydes, di-acides, etc., on pouvait également prévoir, du moins en théorie, la possibilité de formation des dicétimines correspondant aux dicétones. Mais jusqu'à présent, à part les di-imines correspondant aux quinones, préparées par Willstätter et Pfannenstiel (15), Cordone (16), etc., à notre connaissance, aucune dicétimine correspondant aux dicétones n'a été isolée. Ces dicétimines pouvaient être aromatiques, mixtes, aliphatiques ou cyclaniques, et nous nous sommes proposé de préparer celles des deux premiers groupes et étudier leurs propriétés au point de vue réactivité et stabilité.

Les dicétimines devraient donner toutes les réactions communes aux cétimines et nous permettre de préparer des di-sels, des dérivés diacétylés et des dicétimines disubstituées. Ces dernières, ainsi que

(1) A la même époque, Bellet (7) fait mention du chlorhydrate d'une cétimine sans toutefois avoir isolé la base.

les dicétimines elles-mêmes, devraient nous conduire aux diamines correspondantes en fixant deux molécules d'hydrogène.

Pour aborder l'étude de ces substances, nous pouvons appliquer la méthode générale de synthèse qui consiste à faire réagir des dérivés organomagnésiens sur les nitriles.

Mais ici, on pouvait être conduit aux dicétimines par deux voies différentes : condensation d'un nitrile avec un dimagnésien ou action d'un monomagnésien sur un dinitrile.

De très nombreux auteurs, parmi lesquels Grignard et Tissier (17), Braun et Sobecki (18), Hepwort (19), Houben (20), Votocek et Köhler (21), Bodroux (22), Bruhat et Thomas (23), ont essayé de préparer les di et poly-magnésiens aussi bien aliphatiques qu'aromatiques et ont constaté qu'ils ne se forment que dans certains cas et avec un mauvais rendement. Ainsi ce procédé paraît inutilisable pour l'obtention des dicétimines pures. Nous avons donc adopté la deuxième méthode qui consiste à condenser un organomagnésien mixte (aromatique, aliphatique) avec un dinitrile pouvant être de la série aromatique ou aliphatique.

Il convient cependant de remarquer que si l'action d'un organomagnésien mixte sur les nitriles aromatiques conduit aux cétimines puis aux cétones, il n'en est pas toujours de même en ce qui concerne les nitriles aliphatiques et arylaliphatiques qui, réagissant sous la forme cétène-imine, donnent des polymères nitriliques. Dans ce cas, l'obtention des cétones en quantité notable, dépend du degré de carburation du nitrile ainsi que du radical organique de l'organomagnésien. Effectivement, l'emploi d'un nitrile à poids moléculaire élevé et d'organomagnésien aromatique favorise considérablement la formation des cétones.

De la même manière, les dinitriles aliphatiques réagissent sous la forme cétène-imine. C'est ainsi qu'à part le cyanogène qui a un caractère spécial et réagit d'une manière particulière avec les organomagnésiens (Blaise (24), Grignard, Bellet et Courtot (25)), le dinitrile glutarique étudié par Bruylants (26), réagissant sous son aciforme, décompose l'organomagnésien de la série grasse avec mise en liberté d'hydrocarbure, et par hydrolyse, on obtient un peu de dimère à côté de la majeure partie du dinitrile. Avec le magnésien phénylique, un seul groupement nitrile entre en réaction en donnant un corps cyclique, le phényltétrahydropyridine. Bruylants et Dewael (27) ont constaté la formation d'une amidine cyclique par action du magnésien benzylique sur le même dinitrile.

Compère (28), en étudiant l'action d'organomagnésiens sur l'adiponitrile, constate qu'avec un excès de magnésien de la série grasse, il y a dégagement d'hydrocarbure, cyclisation d'environ 10 o/o du produit pour donner 1-imino 2-cyanocyclopentane et qu'il ne se forme qu'extrêmement peu de dicétone. Avec le magnésien benzy-

lique, on obtient un peu de dicétone, tandis que le magnésien phénylique fournit la dicétone avec un meilleur rendement.

Par contre, les dinitriles aromatiques réagissent normalement sur les organomagnésiens, suivant le schéma de Blaise et donnent les dicétones. De Milt et Sartor (29) ont fait réagir les magnésiens éthylique, phénylique et benzylique sur le dicyan-4-4′ biphényle et ont obtenu les dicétones correspondantes.

Pour préparer les dicétimines, nous avons donc utilisé le dicyan-4-4′ biphényle et l'hexandinitrile-1-6 (adiponitrile) et employé les méthodes classiques de Moureu et Mignonac pour la préparation et séparation de ces bases.

Ce travail se divisera donc en quatre parties.

La première sera consacrée à l'étude de la dicétimine aromatique et de ses dérivés et nous distinguerons :

I. — Action de bromure de phénylmagnésium sur le dinitrile dicyan-4-4′ biphényle et obtention de la diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldiimine-7-7′ ;

II. — Préparation de la diamine primaire et des dianilides par hydrogénation de la dicétimine et de son dérivé diacétylé ;

III. — Condensation de la dicétimine avec les diverses amines primaires en vue de comparer sa réactivité avec ces dernières et de préparer les dicétimines disubstituées (dianiles) ;

IV. — Préparation des diamines bis-secondaires par hydrogénation des dicétimines disubstituées.

La deuxième partie comprend la préparation de la dicétimine mixte par action d'un alcoyl magnésien (bromure d'éthylmagnésium) sur un dinitrile aromatique (dicyan-4-4′ biphényle).

En troisième partie, nous exposerons :

I. — L'étude d'une dicétimine mixte obtenue par action d'un arylmagnésien (bromure de phénylmagnésium) sur un dinitrile aliphatique : l'hexandinitrile-1-6 (adiponitrile) ;

II. — Hydrogénation des dérivés diacétylés de la dicétimine ;

III. — Action du bromure de α-naphtyl magnésium sur l'hexandinitrile-1-6.

Enfin les conclusions auxquelles nous sommes arrivés au cours de ce travail feront l'objet de la quatrième partie.

Ces recherches ont été effectuées au Laboratoire de M. le Professeur G. Mignonac, Directeur de l'Institut de Chimie de Toulouse.

Que mon cher Maître, M. G. Mignonac, veuille bien trouver ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour l'intérêt qu'il a

porté à mon travail et les conseils éclairés qu'il m'a sans cesse prodigués.

Je tiens également à remercier M. le Professeur Bédos et M. le Professeur Triché qui m'ont toujours témoigné une grande bienveillance et ont bien voulu prendre part à la soutenance de cette thèse.

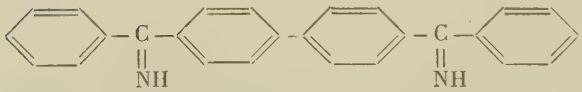
PREMIÈRE PARTIE

DICÉTIMINES AROMATIQUES

CHAPITRE PREMIER

PRÉPARATION DE LA DIPHÉNYL-7-7′ *p-p′*-BITOLYLDI-IMINE-7-7′ PAR ACTION DE BROMURE DE PHÉNYLMAGNÉSIUM SUR LE DICYAN-4-4′ BIPHÉNYLE

Diphényl-7-7′ p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ :*



($C_{26}H_{20}N_2$).

Dans le bromure de phénylmagnésium préparé à partir de 1,94 g. de magnésium, 12,6 g. de bromobenzène (0,08 mol.) et environ 70 cm³ d'éther anhydre (ce qui représente le double de la quantité théorique) on introduit petit à petit et en agitant, une solution chaude de 4,08 g. (0,02 mol.) de dinitrile dicyan-4-4′ biphényle (¹) dissous dans 105 g. de benzène anhydre. Le précipité brun orangé de la combinaison magnésienne qui se forme immédiatement redissout lentement. Lorsque l'addition est terminée, on chauffe au bain-marie pendant 3 heures à douce ébullition.

Après refroidissement, la combinaison azotobromomagnésienne en solution est décomposée suivant la technique indiquée par Moureu et Mignonac, c'est-à-dire à basse température, par un mélange de glace et chlorure d'ammonium (— 15°). La majeure partie de l'imine se sépare sous forme de précipité jaune pâle, qui après essorage et plu-

(¹) Le dinitrile dicyan-4-4′ biphényle est préparé à partir de la benzidine par la réaction de Sandmayer suivant la méthode indiquée par De Milt et Sartor (29).

sieurs lavages par l'alcool absolu et ensuite par l'éther anhydre, est desséché dans le vide.

Le filtrat contient le reste de l'imine dissoute dans le benzène. On décante cette solution orangée et après l'avoir séchée plusieurs fois sur le sulfate de sodium anhydre, on précipite le dichlorhydrate de l'imine par passage d'un courant d'acide chlorhydrique gazeux sec. Après centrifugation et plusieurs lavages par benzène anhydre, le chlorhydrate est remis en suspension dans le même solvant et la base est régénérée par un courant de gaz ammoniac sec. Après élimination par essorage du chlorure d'ammonium formé et distillation du benzène, on obtient l'imine sous forme de cristaux jaunes fondant à 177°-178°. La substance est souillée de traces d'impuretés colorées provenant du dinitrile qu'on ne parvient pas à éliminer complètement même après deux cristallisations dans le benzène. Elle fond alors à 179°-180°. Une nouvelle cristallisation dans le dioxane nous fournit un produit pur fondant à 181°.

Le produit obtenu sous forme de précipité jaune pâle au moment de la décomposition du complexe, est dissous à chaud dans le benzène anhydre et filtré pour éliminer le chlorure d'ammonium qu'il pourrait contenir. De cette solution benzénique, l'imine pure peut être isolée par passage à son chlorhydrate et décomposition de celui-ci par l'ammoniac sec comme il est indiqué ci-dessus, mais si la décomposition de la combinaison azotobromomagnésienne est menée avec toutes les précautions nécessaires, cette opération devient inutile, car le produit est alors presque pur et totalement exempt de la dicétone. Il suffit de distiller le solvant. Les cristaux légèrement jaunes ainsi obtenus, fondent à 178°-179°. Par recristallisation dans le dioxane anhydre, on obtient la diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldiimine-7-7′ pure. F. 181°.

On obtient au total 5,47 g. d'imine très pure, ce qui correspond à un rendement pratique de 77 o/o.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 7,7. — Calc. : N, 7,77.

Hydrolyse (ClH 2N) : On obtient une molécule de dicétone dibenzoyl-4-4′ biphényle et deux molécules de chlorure d'ammonium.

Propriétés. — L'imine est insoluble dans l'éther, un peu soluble à chaud dans l'alcool absolu d'où elle recristallise sous forme de paillettes fondant également à 181°. Elle est facilement soluble dans le chloroforme et bien soluble à chaud dans le benzène, le toluène et le dioxane. Cristallisée dans ce dernier, elle se présente sous forme de paillettes à aspect nacré dû à un clivage imparfait qui donne des surfaces ondulées et ceci comporte des extinctions droites quelque peu roulantes.

Cette dicétimine, malgré ses deux fonctions, est relativement très stable. A température ambiante et au contact de l'humidité, elle ne

s'hydrolyse qu'extrêmement lentement. Cette stabilité est supérieure à celle de la diphénylcétimine, ce qui est dû à son poids moléculaire élevé. Avec des acides minéraux ainsi qu'organiques, elle donne des disels tels que les dichlorhydrates, les disulfates et les dioxalates.

Dichlorhydrate de la diphényl-7-7' p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'*. — On précipite le dichlorhydrate par un courant d'acide chlorhydrique gazeux séc dans la solution benzénique de l'imine. Après centrifugation, on lave plusieurs fois le précipité, d'abord par le benzène, puis par l'éther anhydre.

Il diffère des chlorhydrates des autres imines du fait qu'il n'est qu'extrêmement peu soluble dans l'eau ainsi que dans le chloroforme. Cette particularité est certainement due à la grosseur de la molécule. A température ambiante, il ne s'hydrolyse que lentement au contact de l'eau.

Chauffé en tube capillaire scellé, la couleur commence à foncer dès 265° pour brunir fortement vers 300° et il se décompose complètement sans fondre vers 310° en laissant un résidu noirâtre. Chauffé à l'air libre (bloc Maquenne), il fond à 273°.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 6,27. — Calc. pour le dichlorhydrate : N, 6,47. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 16,35. — Calc. pour le dichlorhydrate : Cl, 16,4.

Hydrolyse. — La dicétone et le chlorure d'ammonium obtenus correspondent aux quantités théoriques.

Les diacides tels que sulfurique et oxalique donnent généralement des sels acides des cétimines. Les oxalates acides des cétimines sont connus depuis assez longtemps (Jirou (14), Virion (30)), tandis que le sulfate fut signalé pour la première fois par Cantarel (31) qui a préparé le sulfate acide de la diphénylcétimine. Il était donc intéressant d'examiner si dans le cas d'une dicétimine, ces acides donneraient des sels acides ou bien des sels neutres par salification des deux fonctions imine par la même molécule de l'acide. Nous avons donc préparé le sulfate ainsi que l'oxalate de la dicétimine.

Disulfate de la diphényl-7-7' p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'*. — La cétimine est mise en solution dans le dioxane anhydre et on fait tomber goutte à goutte dans cette solution et en agitant, la quantité théorique d'acide sulfurique pur dissous dans l'éther anhydre. Le sulfate de la cétimine qui précipite immédiatement sous forme de flocules, est centrifugé et lavé plusieurs fois à l'éther anhydre.

Ce sel, très légèrement teint en jaune crème, est presque insoluble dans l'alcool absolu à chaud, mais se dissout un peu dans l'eau. Sa solution aqueuse a une réaction acide au papier tournesol. Au contact de l'eau, il s'hydrolyse très facilement, même à froid.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,78. — Calc. pour le disulfate acide : N, 5,04. Calc. pour le sulfate neutre : N, 6,11.

Hydrolyse (5 cm³ H_2O, 1 heure 100°).

	Substance 0,1515 g.		
	Dicétone	Sulfate acide d'ammonium	Sulfate neutre d'ammonium
Trouvé	0,0924 g.	0,0662 g.	—
Calc. pour le disulfate acide.	0,0986 »	0,0626 »	—
Calc. pour le sulfate neutre.	0,1197 »	—	0,0436 g.

Le sel examiné est donc le disulfate acide de la diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′. Il ne résiste pas bien à la chaleur. Chauffé en capillaire scellé au bain de Thiele, il commence à décomposer en jaunissant légèrement vers 195° et fond à 212°-216°. Au bloc Maquenne, il fond instantanément en se décomposant vers 245°.

Dioxalate de la diphényl-7-7′ p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′*. — A une solution de l'imine dans le dioxane anhydre, on ajoute goutte à goutte et en agitant une solution à 5 o/o d'acide oxalique anhydre dans l'éther absolu. Le précipité blanc à peine coloré en jaune rosé qui se forme immédiatement est rapidement essoré et lavé plusieurs fois, d'abord au dioxane anhydre, puis à l'éther anhydre, de façon à enlever toute trace de l'imine et de l'acide oxalique.

Après dessiccation dans le vide sulfurique, ce corps soumis à l'analyse a donné les résultats suivants :

Anal (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,93. — Calc. pour le dioxalate acide N, 5,19. Calc. pour l'oxalate neutre : N, 6,22.

Hydrolyse (10 cm³ H_2O, 2 heures 100°).

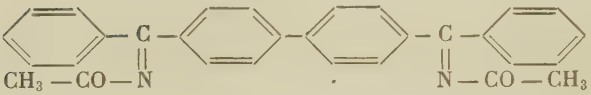
	Substance 0,269 g.		
	Trouvé	Calculé pour dioxalate acide	Calculé pour oxalate neutre
Dibenzoyl-4-4′ biphényle .	0,1703 g.	0,1803 g.	0,2164 g.
Acide oxalique	0,0853 »	0,0896 »	0,0538 »

L'analyse démontre que c'est bien un dioxalate acide qui se forme. Il est extrêmement peu soluble dans l'eau et sa solution aqueuse a une réaction nettement acide. En présence d'eau, il s'hydrolyse à froid mais plus lentement que le disulfate. Comme ce dernier également il résiste mal à l'action de la chaleur. Chauffé en tube capillaire scellé au bain d'acide sulfurique, il commence à décomposer vers 210° et fond avec décomposition complète à 220°. Au bloc Maquenne, il fond avec décomposition à 223°-225°.

Ceci nous indique que la dicétimine se comporte comme les cétimines et que les deux fonctions imine réagissent simultanément. Il nous a donc paru intéressant de préparer le dérivé diacétylé de la dicétimine.

Les acidylcétimines ont été préparées par Moureu et Mignonac. On peut les obtenir par action d'anhydride ou de chlorure d'acide, soit directement sur une cétimine, soit sur le complexe azotohalogénomagnésien. Etant donné que la diphényl-7-7′ *p-p*′-bitolyldi-imine-7-7′ est très stable et qu'on l'obtient avec un bon rendement, nous avons préparé le dérivé diacétylé par action de l'anhydride acétique sur la dicétimine.

Diphényl-7-7′ p-p′*-bitolyldiacétyldi-imine-7-7′ :*



$(C_{30}H_{24}O_2N_2)$.

A 2,88 g. (0,08 mol.) de la diphényl-7-7′ *p-p*′-bitolyldi-imine-7-7′, on ajoute 25 g. d'anhydride acétique qui solubilise une grande partie de l'imine à froid. Il n'y a pas de dégagement notable de chaleur. Par chauffage, l'imine est dissoute complètement. La réaction est terminée en chauffant à reflux pendant 4 h. 30 au bain-marie. Par refroidissement, le dérivé acétylé précipite sous forme de cristaux qu'on essore et lave plusieurs fois à l'éther anhydre pour enlever toute trace de l'anhydride acétique. On obtient 3,4 g. du dérivé acétylé sous forme de cristaux tabulaires et assez opaques à l'extinction parfois droite, parfois oblique, fondant à 180°-185°. Ce produit est constitué d'un mélange de stéréoisomères comme dans le cas de la diphényl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6 que nous signalons par ailleurs. Il est insoluble dans l'éther, très peu soluble dans l'alcool absolu ainsi que dans l'alcool méthylique à chaud et facilement soluble dans le dioxane à chaud.

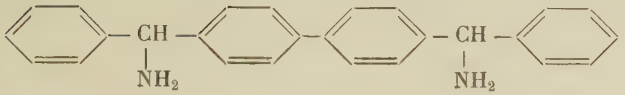
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 6,23. — Calc. : N, 6,31.

Hydrolyse : La dicétone et le chlorure d'ammonium s'obtiennent par hydrolyse en milieu chlorhydrique, en quantités correspondant au dérivé diacétylé.

CHAPITRE II

DIAMINE PRIMAIRE

1. α-α'-*diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'* :



($C_{26}H_{24}N_2$).

Cette diamine peut être aisément obtenue par l'hydrogénation de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' effectuée à la pression atmosphérique et en présence de nickel catalyseur. Les cétimines peuvent être généralement hydrogénées à la température ambiante (Mignonac) (32) mais ayant constaté que l'absorption d'hydrogène dans le cas de cette dicétimine diminue rapidement et s'arrête presque complètement au bout de quelques minutes, nous avons dû effectuer cette hydrogénation à chaud. A 50°, l'absorption d'hydrogène est relativement lente, mais la grande stabilité de la dicétimine vis-à-vis de la chaleur permet d'élever la température et d'opérer à 70°. Nous avons utilisé le dioxane pur et anhydre comme solvant et le nickel de Raney comme catalyseur.

1,08 g. (0,003 mol.) de la dicétimine dissous dans 25 cm^3 de dioxane sont introduits avec environ 0,4 g. de nickel dans une fiole conique montée sur une machine à secousses et portant une tubulaire latérale reliée à un voluménomètre à hydrogène. La température est maintenue à 70° par chauffage électrique. La pression est très voisine de la pression atmosphérique. L'hydrogénation, assez lente au début, devient rapide au bout de quelques instants et se poursuit avec à peu près la même vitesse jusqu'à 83 o/o de la réaction, puis diminue progressivement pour s'arrêter presque complètement lorsque la quantité théorique d'hydrogène est absorbée.

Ainsi que nous le verrons plus loin dans le cas de condensation de la dicétimine avec diverses amines et celui d'hydrogénation des dicétimines disubstituées, nous constatons ici qu'il n'y a pas de différence de réactivité des deux fonctions imine, toutes les deux s'hydrogénant en même temps (voir fig. 1).

A la fin de l'opération qui dure environ 3 heures, la solution a une légère fluorescence bleu verdâtre. Après élimination du catalyseur, la solution, concentrée, laisse déposer, au bout de quelques heures, des cristaux très blancs fondant à 151°-153°. La base purifiée par recristallisation dans le même solvant, fond à 153°. On obtient

environ 1 g. de produit qui, compte tenu des pertes au cours de la purification, représente un rendement quantitatif en amine. Elle est un peu soluble dans l'éther bouillant, et se dissout facilement à chaud dans le benzène, toluène, alcools méthylique et éthylique.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 7,6. — Calc. : N, 7,69.

Dichlorhydrate. — Ce sel est obtenu facilement par action d'acide chlorhydrique aqueux sur la solution alcoolique de la diamine. On le recristallise dans l'eau très légèrement chlorhydrique ou bien dans l'alcool.

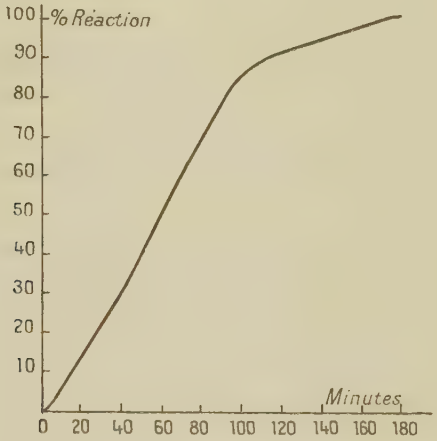
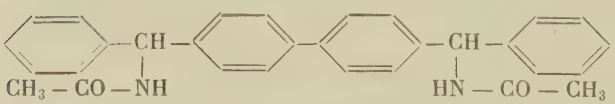


Fig. 1. — Hydrogénation à 70° de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'.

C'est un corps blanc F. 296° au bloc Maquenne, soluble dans l'eau ainsi que dans l'alcool à chaud.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 6,34. — Calc. : N, 6,4. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 15,8. — Calc. : Cl, 16,24.

2. *α-α'-diphényl* p-p'-*bitolyldiacétyldiamine-7-7'* :



$(C_{30}H_{28}O_2N_2)$.

On pourrait obtenir le dérivé diacétylé de la diamine que nous venons de préparer par hydrogénation de la diacétyldicétimine ainsi que par l'acétylation directe de la diamine.

Mettelock (33) a hydrogéné en présence de nickel réduit, des acétylcétimines qui sont les termes intermédiaires dans la préparation des amines acétylées par hydrogénation des oximes acétylés. Nous avons effectué cette hydrogénation en utilisant le nickel de Raney comme catalyseur et en vue de la comparer avec celle de la dicétimine, nous avons maintenu la même concentration moléculaire de la substance dans le solvant.

a) *Hydrogénation de la diphényl-7-7'* p-p'-*bitolyldiacétyldiimine-7-7'*. — 0,888 g. (0,002 mol.) du dérivé diacétylé de la dicétimine dissous dans 17 cm³ de dioxane est introduit dans la fiole et soumis à l'hydrogénation comme dans le cas précédent, en présence

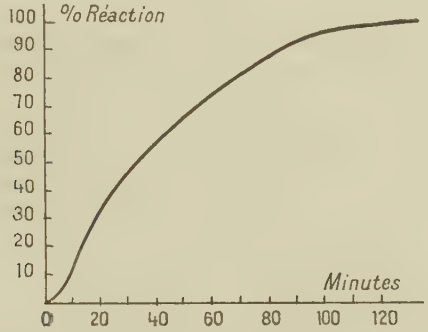


Fig. 2. — Hydrogénation à 49° de la diphényl 7-7' *p-p'*-bitolyldiacétyldi-imine-7-7'

de 0,3 g. de nickel de Raney. L'absorption d'hydrogène étant très lente à la température ambiante, nous avons opéré à 49°. A cette température, elle devient rapide au bout de 5 minutes, atteint 29,2 o/o de la quantité théorique en 20 minutes, continue à peu près au même rythme pour arriver à 53,1 o/o en 40 minutes et diminue progressivement pour s'arrêter presque complètement au bout de 2 h. 10, lorsque le taux de la réaction est à 99 o/o. Nous observons la formation d'un précipité blanc au cours de l'hydrogénation.

Examinant la courbe figure 2, nous ne constatons aucun palier ; ceci indique que les deux fonctions s'hydrogènent en même temps. En outre, cette hydrogénation comparée avec celle de la dicétimine est beaucoup plus rapide car, même à 49°, elle s'achève en 2 h. 10, tandis que l'autre effectuée à 70° exige environ 3 heures.

Le catalyseur est séparé par centrifugation de la solution chaude du produit dissous dans un grand excès de mélange d'alcool méthylique et dioxane. Par concentration de la solution et cristallisation fractionnée, on obtient d'abord 0,38 g. d'un produit blanc bien cris-

tallisé fondant à 330°-332° (bloc Maquenne), puis 0,34 g. d'un corps cristallisé dont le point de fusion n'est pas bien net : 243°-250° (appareil de Thiele).

Ces deux corps résistent à l'hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué et leur teneur en azote correspond à la théorie.

	Substance F. 330°-332°	Substance F. 243°-250°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o N. .	6,37	6,12
Cal. o/o N .	6,25	

Ces résultats nous prouvent que les deux substances sont bien la α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiacétyldiamine-7-7' et qu'au cours de l'hydrogénation, il ne s'est produit aucune élimination d'un groupement quelconque et en particulier celle du groupement acétyl. On est donc en présence des stéréoisomères dus à deux carbones asymétriques. La substance F. 330°-332° est presque entièrement constituée d'un seul isomère, tandis que l'autre doit être un mélange des deux, dans lequel le premier se trouve en toute petite proportion.

Afin de contrôler les produits obtenus, nous avons préparé les dérivés diacétylés de la α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiamine-7-7' par acétylation de la diamine au moyen d'anhydride acétique.

b) *Acétylation de la α-α'-diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'*. — On fait réagir l'anhydride acétique en excès sur la diamine qui s'y dissout à froid et on chauffe au bain-marie à l'ébullition pendant 4 heures. Par refroidissement, il précipite un corps blanc cristallin qu'on essore et lave plusieurs fois à l'éther. Après dessiccation dans le vide, ce corps fond à 323°-325° (bloc Maquenne) et après purification par une cristallisation dans un grand excès d'alcool méthylique, il fond à 330°-331° (B. M.).

Le filtrat, après élimination de la majeure partie de l'anhydride acétique et précipitation par un peu d'alcool méthylique, nous fournit en quantité un peu moindre que le précédent, un corps blanc fondant à 245°-250° (appareil de Thiele).

	Substance F. 330°-331°	Substance F. 245°-250°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o N.	6,4	6,28

Calc. pour la α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiacétyldiamine-7-7' o/o N : 6,25.

Ces résultats montrent que ces deux corps sont identiques à ceux obtenus par hydrogénation de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldiacétyldiimine-7-7' et que celui fondant le plus haut est constitué presque entièrement d'un seul isomère, tandis que l'autre est un mélange des deux.

CHAPITRE III

DICÉTIMINES DISUBSTITUÉES

1° *Divers modes de formation des cétimines substituées.* — Les méthodes employées pour préparer les cétimines substituées :

$$\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} \!\!\diagdown\!\!\diagup C = N - R_3$$

sont extrêmement variées et suivant la nature des réactifs mis en œuvre, ces bases sont obtenues avec plus ou moins de difficultés.

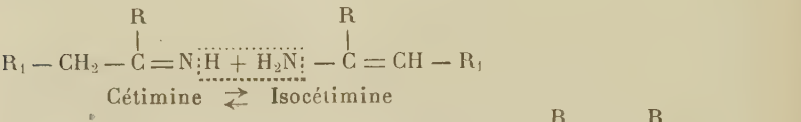
Dès 1873, Engler et Heine (34) ont cherché à réaliser la condensation de cétone et amine et ont effectivement obtenu la (N-phényl) diméthylcétimine (acétoanile) en condensant, dans un tube scellé, l'aniline avec de l'acétone en présence d'anhydride phosphorique. Graebe (35), en 1899, obtient la (N-phényl) diphénylcétimine (benzophénone-anile) en faisant réagir l'aniline sur la benzophénone chauffée à 240°-250°. Cette méthode donnant un mauvais rendement, de nombreux auteurs (Nægelis, Reddelien, Moore, Knœvenagel, etc.) ont cherché à favoriser la réaction de condensation par l'emploi de divers corps tels que : sulfate de sodium fondu, chlorure de zinc-aniline, des hydracides, iode, anhydride phosphorique, etc... Mais ceux-ci ne conviennent qu'à des préparations particulières. Plus récemment, Weinreich (36) a montré que l'emploi de l'alumine comme catalyseur de déshydratation pouvait donner de bons résultats dans un nombre considérable de ce genre de condensations.

En 1877, Pauly (37) prépare pour la première fois la (N-phényl) diphénylcétimine en condensant l'aniline avec le diphényl-dichlorométhane (chlorure de benzophénone). Cette méthode d'obtention des cétimines substituées par condensation de l'amine avec un dérivé gem-di-halogéné ayant les deux atomes d'halogène sur le même atome de carbone fut employée avec succès par Hantzsch et ses collègues (38) de 1891 à 1897, puis par Sommlet (39) vers 1927.

Un autre procédé consiste à faire réagir l'amine sur le diéthylacétal de la cétone. En 1896, Claisen (40) a obtenu par cette voie la (N-phényl) diméthylcétimine ainsi que la (N-phényl) phénylméthylcétimine (acétophénone-anile) et en 1934, Hoch (41), en appliquant cette méthode, a obtenu quelques imines N-alcoylées.

Signalons encore qu'en 1933, Montagne et Rousseau (42) ont préparé quelques cétimines substituées par action d'un organomagnésien sur des anilides ou toluidides d'acides aliphatiques.

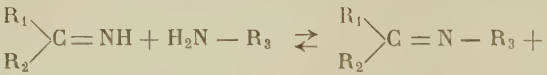
Mais les différentes méthodes que nous venons de décrire n'étant pas d'une application générale, il semble que la substitution directe de l'H fonctionnel des cétimines libres par un radical organique est le procédé le plus simple. Lorsque Moureu et Mignonac (43) ont démontré que les cétisocétimines résultant de la condensation de deux molécules d'une cétimine mixte (par exemple la phényléthylcétimine) avec dégagement d'ammoniac ne sont autres que les cétimines substituées — une molécule de l'imine réagissant sous sa forme tautomère, c'est-à-dire isocétimine qui n'est que l'amine primaire éthylénique :



il était dès lors à prévoir que les amines primaires saturées pourraient également se condenser avec les cétimines pour donner des cétimines substituées correspondantes.

En effet, en 1921, Reddelien (44) a obtenu des cétimines substituées par condensation des amines avec certaines cétimines seules ainsi qu'en présence d'autres corps tels que les sels halogénés des amines et le chlorure de zinc-aniline.

L'étude de la condensation imine-amine a été reprise par Mignonac et Couédic de Kékéran (45) qui ont montré que la réaction est reversible et qu'elle s'arrête dès que la tension de vapeur d'ammoniac



atteint une certaine valeur. Depuis, Virion (30) et ensuite Cantarel (31) ont préparé les diverses cétimines substituées par action directe des amines sur les cétimines libres en déplaçant l'équilibre de la réaction par élimination d'ammoniac formé. Ce procédé a le grand avantage de donner des produits purs avec un rendement quantitatif.

En ce qui concerne les dicétimines disubstituées (dianiles), quelques-unes ont été préparées, parmi lesquelles nous citerons la diacétyldianile obtenue par Pechmann (46) par action d'aniline sur la butandione-2-3 (diacétyle) en milieu alcoolique et la dibenzoyldianile préparée d'abord par Siegfeld (47) en 1892 par action d'aniline sur le dibenzoyle en tube scellé en présence d'anhydride phosphorique, puis par de nombreux auteurs (Lachowicz, Knœvenagel, Reddelien, Weinreich) par les méthodes précitées pour l'obtention des mono-

cétimines substituées. A notre connaissance, la méthode d'action directe d'une amine primaire sur une dicétimine n'a pas été employée jusqu'à présent.

Nous nous sommes donc proposé de préparer les dicétimines disubstituées par le procédé de substitution directe de l'H fonctionnel de cétimines libres par un radical organique et comparer la réactivité des deux fonctions imine entre elles ainsi qu'envers les diverses amines en suivant la vitesse de condensation par les mesures du gaz gaz ammoniac dégagé.

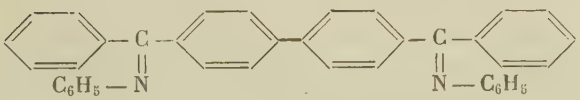
2° *Mode opératoire.* — Les condensations avec les diverses amines sont effectuées dans un ballon de 50 cm^3 muni d'un tube latéral portant un réfrigérant à reflux qui est relié à une boule de garde suivie d'un long capillaire. L'ammoniac dégagé dans la réaction est entraîné dans une fiole contenant de l'acide sulfurique de titre connu (N/3), par un léger courant d'hydrogène sec. Cette élimination d'ammoniac au fur et à mesure qu'il se dégage, déplace constamment l'équilibre de la réaction et favorise ainsi la formation de la cétimine substituée. Avec ce dispositif, tout risque d'hydrolyse de la cétimine par des vapeurs acides est écarté au moyen du capillaire et les produits qui pourraient être éventuellement entraînés par le courant d'hydrogène sont arrêtés par le réfrigérant.

La diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ et les diverses amines sont introduites dans le ballon qu'on maintient à une température fixe au moyen d'un bain d'huile. La marche de la réaction est suivie par titrages périodiques de la solution d'acide sulfurique.

Afin de faciliter la purification des dicétimines disubstituées il est nécessaire que la réaction soit aussi complète que possible et à cet effet, nous avons dû employer les diverses amines en quantité double de la théorie.

3° *Les dicétimines disubstituées dérivées de la diphényl-7-7′ p-p′-bitolyldi-imine 7-7′.*

(N-N′-*phényl*) *diphényl-7-7′* p-p′-*bitolyldi-imine-7-7′ :*



($C_{38}H_{28}N_2$).

On introduit dans le ballon 1,8 g. de la diphényl-7-7′ *p-p*-bitolyldi-imine-7-7′ et 1,86 g. d'aniline. La température est maintenue à 100° et le courant d'hydrogène est réglé à 70 bulles à la minute. La réaction est suivie par titrages périodiques de l'acide sulfurique.

Le mélange peu coloré au début devient plus jaune au fur et à

mesure que la condensation progresse. La courbe 1, figure 3, représente la marche de la réaction. La vitesse initiale est lente (période de chauffage et dissolution de l'imine), mais au bout de peu de temps, la condensation devient rapide et elle atteint 31,5 o/o en 1 h. 1/4, 55,6 o/o en 2 h. 45 minutes et 81 o/o au bout de 4 h. 45 minutes. Elle est pratiquement terminée en 8 heures avec 94,5 o/o.

Par refroidissement, tout se prend en masse jaune. On chasse l'excès d'aniline dans le vide, on lave le produit à l'éther anhydre et on le purifie par cristallisation dans le toluène. On obtient 2,34 g. d'un corps jaune pâle fondant à 238°-239° et identifié par dosage d'azote et hydrolyse comme (N-N'-péhnyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'.

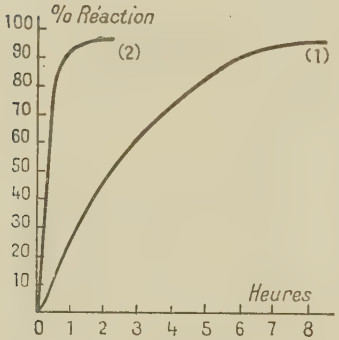


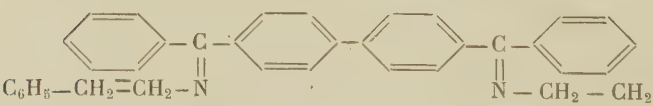
Fig. 3. — Condensation à 100° de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' avec :
l'aniline (1),
la β-phényléthylamine (2)

Insoluble dans l'éther, acétone et alcool méthylique, elle se dissout un peu à chaud dans l'alcool éthylique absolu ainsi que dans l'acétate d'éthyle. Elle est facilement soluble à chaud dans le benzène, toluène et dioxane dans lesquels elle recristallise par refroidissement.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 5,36. — Calc. : N, 5,47.

Hydrolyse : La dicétone et le chlorhydrate d'aniline, obtenus par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué, représentent les quantités attendues.

(N-N'-β-*phényléthyl*) *diphényl-7-7'* p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'* :



$(C_{42}H_{36}N_2)$.

2,16 g. de la dicétimine sont introduits dans le ballon avec 2,9 g. de β-phényléthylamine. La température étant, comme dans le cas précédent, fixée à 100° et le courant d'hydrogène à 70 bulles à la minute, la réaction est extrêmement rapide par rapport à celle avec l'aniline. Au bout de 20 minutes (dont les premiers instants correspondent à la période de chauffage et dissolution de l'imine), la condensation s'est déjà effectuée pour 42,8 o/o et atteint 61,9 o/o au bout de 30 minutes. Elle diminue ensuite pour être à 87 o/o en

45 minutes et est pratiquement terminée avec 97,2 o/o au bout de 2 h. 15. La courbe 2, figure 3, représente la marche de la réaction.

Par refroidissement, le produit légèrement coloré en jaune-vert devient visqueux mais ne se prend pas en masse. On chasse l'excès de l'amine dans le vide. Le produit visqueux ne cristallisant pas, même après un refroidissement prolongé (il ne se forme qu'un peu de cristaux blancs sur les parois), est alors dissous à chaud dans l'alcool éthylique absolu. Après plusieurs jours, le produit cristallise sous forme d'aiguilles légèrement jaunâtres. Chauffé en tube capillaire, il commence à fondre très légèrement à 103° et fond finalement à 107°-110°.

Soupçonnant la présence d'isomères, nous avons cherché à les séparer par cristallisation fractionnée dans l'alcool éthylique absolu et avons obtenu deux corps parfaitement blancs, l'un fondant à 116°-117° et l'autre à 136°-138°, ce dernier se trouvant en très faible proportion.

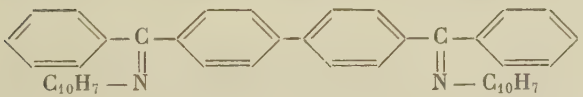
	Substance F. 136°-138°		Substance F. 116°-117°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o N. .	4,94		4,85
Calc. o/o N .		4,93	

Hydrolyse : La substance F. 116°-117° nous donne à l'hydrolyse par acide chlorhydrique dilué, une molécule de la dicétone et deux molécules de chlorhydrate de β-phényléthylamine.

Par suite de l'insuffisance de la substance F. 136°-138°, nous n'avons pu effectuer qu'une hydrolyse qualitative qui donne la dicétone.

Les résultats analytiques nous montrent que la (N-N'-β-phényléthyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' existe sous deux formes isomères. Elle est peu soluble dans l'éther, assez soluble à froid dans le dioxane et le benzène et à chaud dans l'alcool éthylique absolu.

(N-N'-α-*naphtyl*) *diphényl-7-7'* p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'*.



($C_{46}H_{32}N_2$).

Ayant constaté que dans le mélange de la dicétimine et α-naphtylamine, l'imine ne fondait pas en totalité à 100° et que même à 130° lorsqu'elle était fondue, il restait deux couches distinctes à cause de leur non-miscibilité, il nous a fallu élever la température de la réaction à 150°. Par ailleurs, même à cette température, l'imine n'était pas complètement miscible avec l'amine, une très faible partie ne se mélangeant pas. D'autre part, nous jugions qu'il était impru-

dent de pousser la température plus haut, ce qui aurait pu être néfaste pour le produit. Nous avons donc effectué cette condensation à 150°.

2,30 g. de la dicétimine et 3,72 g. d'α-naphtylamine sont introduits et bien mélangés dans le ballon. La température étant à 150°, le débit d'hydrogène est réglé à 100 bulles à la minute. La condensation qui est à 6 o/o en 20 minutes, devient rapide et atteint 51,3 o/o en 1 h. 1/2 (voir courbe 1, fig. 4). Le mélange se colore en jaune de plus en plus. La réaction atteint 91,2 o/o au bout de 5 heures et le produit formé se solidifie. La condensation est arrêtée au bout de 9 heures avec 97,5 o/o de la réaction.

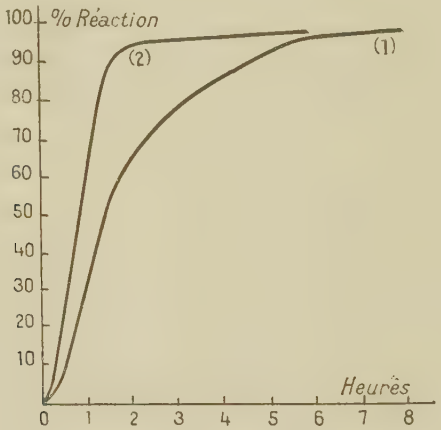


Fig. 4. — Condensation à 150° de la diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ avec l'α-naphtylamine (1), la β-naphtylamine (2).

La masse jaune obtenue est pulvérisée, puis lavée plusieurs fois à l'éther anhydre afin d'éliminer l'α-naphtylamine et purifiée par cristallisation dans le benzène.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,52. — Calc. : N, 4,57.

Hydrolyse : La dicétone et le chlorhydrate d'α-naphtylamine obtenus par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué, correspondent quantitativement à la théorie.

La (N-N′-α-naphtyl) diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ est insoluble dans l'éther, alcools méthylique et éthylique, assez soluble dans le benzène et toluène à chaud et un peu plus dans le dioxane, également à chaud. Dans le chloroforme, elle se dissout un peu à froid et parfaitement à chaud. Chauffée en tube de Thiele, elle fond à 261°.

(N-N'-β-*naphtyl*) *diphényl-7-7'* p-p'-*bitolyldi-imine-7-7'* ($C_{46}H_{32}N_2$).

Nous introduisons 2,34 g. de la dicétimine et 3,72 g. de la β-naphtylamine dans le ballon. En ce qui concerne la température et le courant d'hydrogène, il nous faut opérer à une température supérieure à celle de fusion de l'amine (F. 112°) et afin de pouvoir faire une comparaison avec la condensation précédente, nous avons opéré dans les mêmes conditions de température et débit d'hydrogène (150°, 100 bulles à la minute).

Comme l'indique la courbe 2, figure 4, la réaction est plus rapide que dans le cas précédent : 26,6 o/o en 33 minutes, 66,6 o/o en 1 h. 5 et 90,4 o/o en 1 h. 35, après quoi elle devient très lente et atteint 96,2 o/o au bout de 6 heures.

Le produit jaune solidifié avant même la fin de la réaction est pulvérisé et lavé plusieurs fois à l'éther anhydre afin d'enlever l'amine restante. Il fond alors à 274°-278°. Purifié par cristallisation dans le dioxane, il fond à 277°-279°. Il est insoluble dans l'éther, alcools méthylique et éthylique, un peu soluble à chaud dans le benzène, toluène ainsi que dans le dioxane et se dissout davantage dans le chloroforme également à chaud.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,32. — Calc. : N, 4,57.

Hydrolyse : La dicétone et le chlorhydrate de β-naphtylamine qu'on obtient par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué, correspondent aux quantités théoriques.

Ces diverses condensations de la dicétimine avec les amines primaires démontrent que les deux fonctions imine réagissant en même temps ont la même réactivité envers les amines et que la réactivité des amines aromatiques extra-nucléaires (β-phényléthylamine) envers la dicétimine est très grande par rapport aux amines nucléaires comme dans le cas des monocétimines.

CHAPITRE IV

DIAMINES BIS-SECONDAIRES

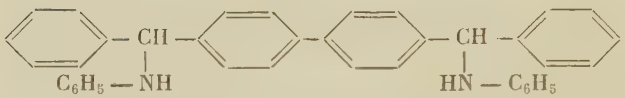
Les dicétimines bis-substituées que nous venons de préparer pourraient fixer deux molécules d'hydrogène pour donner les diamines bis-secondaires correspondantes :

$$\begin{array}{l} R-C-R_{II}-C-R \\ \quad\quad\| \quad\quad\quad\| \\ R'-N \quad\quad N-R' \end{array} + 2H_2 \rightarrow \begin{array}{l} R-CH-R_{II}-CH-R \\ \quad\quad| \quad\quad\quad| \\ R'-NH \quad\quad HN-R' \end{array}$$

Cette hydrogénation peut être réalisée à pression ordinaire et en phase liquide en présence d'un catalyseur (Mignonac) (32).

Les cétimines substituées dissoutes dans le dioxane sont soumises à hydrogénation en présence de nickel de Raney. Nous avons opéré à 70° (température maintenue constante par chauffage électrique) en gardant, autant qu'il était possible, la même concentration moléculaire que, dans le cas d'hydrogénation de la dicétimine. Ceci nous permet de comparer les différentes vitesses d'hydrogénation et en outre, nous pouvons nous rendre compte de la réactivité des deux fonctions en suivant la vitesse d'absorption d'hydrogène.

(N-N'-*phényl*) α-α'-*diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'* :



$(C_{38}H_{32}N_2)$.

1,536 g. (0,003 mol.) de (N-N'-phényl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldiimine-7-7' sont introduits dans la fiole, dissous dans 25 cm³ de dioxane et 0,4 g. de nickel de Raney y est ajouté. A la température ambiante, l'absorption d'hydrogène qui est très lente, s'arrête au bout de très peu de temps. A 49°, quoique régulière, elle est cependant très lente et ne s'achève qu'au bout de 7 h. 30 ; par contre, à 70° elle est rapide et s'effectue au taux de 37,6 o/o en 35 minutes, 69,8 o/o en 1 h. 10 et 98,2 o/o en 2 h. 20 pour s'arrêter complètement au bout de 2 h. 40. La coloration jaune de la solution disparaît au fur et à mesure que l'hydrogénation progresse. Les mesures effectuées à des intervalles très courts indiquent une absorption très régulière, ce qui prouve que les deux fonctions s'hydrogènent en même temps et qu'il n'y a aucune différence de réactivité entre elles.

Après avoir éliminé le nickel par centrifugation, on distille le dioxane sous un léger vide. Le produit ne cristallisant pas, nous l'avons purifié en préparant le chlorhydrate par action de gaz chlorhydrique sur sa solution éthérée et en régénérant la base par un courant de gaz ammoniac sur le chlorhydrate mis en suspension dans l'éther. En évaporant le solvant dans le vide, il se dépose des cristaux microscopiques blancs, très légers, à tendance rectangulaire et à l'extinction droite.

Cette diamine est soluble à froid dans l'éther, benzène, toluène, acétone, chloroforme et dioxane. Chauffée en tube capillaire, elle devient gélatineuse vers 78°, puis fond à 157°-160°. Elle résiste à l'hydrolyse et son analyse ainsi que celle de son dichlorhydrate,

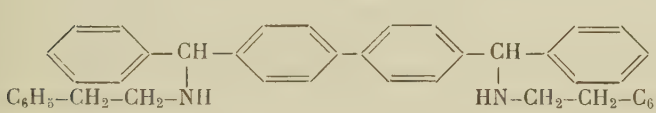
montrent qu'il s'agit bien de la (N-N'-phényl) α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiamine-7-7'. Il se pourrait que ce produit soit constitué d'un mélange de stéréoisomères.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 5,43. — Calc. : N, 5,43.

Dichlorhydrate. — De la solution éthérée de la base, l'acide chlorhydrique aqueux précipite ce sel sous forme d'un produit blanc. Il ne résiste pas bien à la chaleur, brunit vers 185° et fond en se décomposant à 188°. Au bloc Maquenne, il fond avec décomposition à 158°. Il est insoluble dans l'eau et le chloroforme mais un peu soluble dans l'alcool éthylique absolu.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,72. — Calc. : N, 4,75. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 11,75. — Calc. : Cl, 12,05.

(N-N'-β-*phényléthyl* α-α'-*diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'* :



$(C_{42}H_{40}N_2)$.

0,97 g. (0,0017 mol.) de (N-N' β-phényléthyl) diphényl-7-7 *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' (F. 116°-117°) dissous dans 14,2 g. de dioxane, est introduit dans la fiole avec 0,2 g. du catalyseur. L'hydrogénation effectuée à 70° est bien régulière et légèrement plus rapide que la précédente : 43,7 o/o en 35 minutes ; 70,5 o/o en 1 h. 05 et atteint 94 o/o au bout de 2 heures. L'absorption d'hydrogène s'arrête après 2 h. 15, lorsque la quantité théorique est absorbée. La solution a alors une légère fluorescence bleu violacé.

Après avoir éliminé le catalyseur, le solvant est distillé sous un léger vide. Par refroidissement, la base cristallise sous forme d'un produit blanc qu'on essore et recristallise dans le même solvant.

Cette diamine est peu soluble à chaud dans l'éther et les alcools méthylique et éthylique, mais se dissout très bien à chaud dans le benzène, toluène et dioxane. Elle fond à 125°. C'est une base assez forte qui donne des dichlorhydrates par action d'acide chlorhydrique aqueux.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 5,03. — Calc. : N, 4,89.

Dichlorhydrate. — Ce sel blanc obtenu par action de l'acide chlorhydrique aqueux sur la base dissoute dans le dioxane, est inso-

luble dans l'eau et dans l'alcool éthylique, même à chaud. Il fond à 271° en se décomposant (bloc Maquenne).

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,28. — Calc : N, 4,34. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 10,4. — Calc. : Cl, 11.

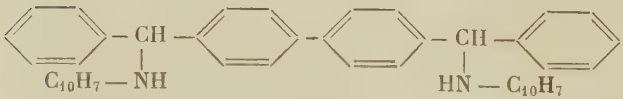
Pour les hydrogénations de la (N-N'-α-naphtyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' et de la (N-N'-β-naphtyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' nous avons dû modifier leur concentration dans la solution à cause de leur peu de solubilité.

Hydrogénation de la (N-N'-α-*naphtyl diphényl-7-7'* p-p'*bitolyldi-imine-7-7'*. — 1,23 g. du produit dissous dans 50 cm³ de dioxane sont soumis à l'hydrogénation comme précédemment à 70° en présence de 0,6 g. de nickel de Raney. Nous constatons que l'absorption d'hydrogène, assez rapide au début, diminue progressivement, augmente de nouveau avant d'avoir atteint la quantité théorique et continue au delà de cette limite. Lorsque nous arrêtons la réaction après avoir fixé un peu plus que la quantité théorique d'hydrogène, nous obtenons un produit coloré en jaune, fondant très mal et qui donne par hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique, un peu de chlorhydrate d'α-naphtylamine (chlorhydrate obtenu correspond à 10 o/o du corps non hydrogéné). Ceci montre que les noyaux naphtaléniques s'hydrogènent en même temps que les fonctions imine.

L'hydrogénation effectuée à une température plus basse (45°) est lente et demande environ 6 heures pour absorber la quantité d'hydrogène nécessaire pour les deux fonctions. Mais l'absorption ne s'arrête pas. Le produit séparé ne résiste pas totalement à l'hydrolyse acide, fond mal, démontrant ainsi qu'il s'agit en réalité d'un mélange de produits dont la séparation a été impossible à réaliser, d'autant plus que ces diamines secondaires peuvent exister aussi sous forme d'isomères.

Par suite de l'aptitude des noyaux naphtaléniques à s'hydrogéner en même temps que les fonctions imine et l'hydrogénation ne s'effectuant pas à la température ambiante, nous n'avons pas pu isoler la base (N-N'-α-naphtyl) α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiamine-7-7'.

(N-N'-β-*naphtyl*) α-α'-*diphényl* p-p'-*bitolyldiamine-7-7'* :



$(C_{46}H_{36}N_2)$.

Nous introduisons dans la fiole 1,23 g. de (N-N'-β-naphtyl) diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' dissous dans 50 cm³ de dioxane et y

ajoutons 0,7 g. de catalyseur. Afin d'éviter l'hydrogénation des noyaux naphtaléniques, nous avons cherché à opérer à basse température en nous fixant à 45°. L'absorption d'hydrogène est lente. Au fur et à mesure que l'hydrogénation progresse, on observe la décoloration de la solution jaune.

Nous arrêtons l'opération au bout de 7 heures lorsque la quantité théorique d'hydrogène est absorbée. A ce stade, il y a encore absorption, mais elle n'est que très lente. Ceci est sans doute dû à une légère hydrogénation des noyaux naphtaléniques. En outre, le produit est encore légèrement coloré en jaune. On élimine le catalyseur par centrifugation et on distille la majeure partie du solvant sous un léger vide. Par refroidissement et après un repos de quelques heures, il se forme des cristaux très légèrement colorés en jaune pâle qu'on essore et lave à l'éther. On obtient à peu près 0,9 g. de produit, qui après deux cristallisations dans le benzène, se présente sous forme de très petites aiguilles prismatiques parfaitement blanches et résistant à l'hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 4,37. — Calc. : N, 4,54.

La N-N'-β-naphtyl α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiamine-7-7' insoluble dans l'éther, se dissout assez bien dans le benzène, toluène et dioxane. Chauffée en tube capillaire (appareil de Thiele), elle se colore légèrement en jaune vers 230° et fond à 242°-244° en brunissant. Son caractère basique est tellement peu marqué qu'il est difficile d'obtenir le dichlorhydrate par acide chlorhydrique aqueux.

Dichlorhydrate. — Ce sel est obtenu sous forme d'un précipité très fin par passage d'un courant de gaz chlorhydrique sec dans la solution benzénique de la base. On le centrifuge et lave à l'éther. Le sel très légèrement coloré en jaune pâle ne résiste pas bien à l'action de la chaleur. Lorsqu'on le chauffe en tube capillaire au bain d'acide sulfurique, il brunit vers 205° et décompose à 208° en donnant un liquide rougeâtre. Il fond en se décomposant instantanément à 262° au bloc Maquenne.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 3,9. — Calc. : N, 4,06. — (Gravimétrie) : Tr. o/o : Cl, 9.7. — Calc. : Cl, 10,3.

DEUXIÈME PARTIE

DICÉTIMINE ARYL-ALIPHATIQUE PAR ACTION D'UN MAGNÉSIEN ALIPHATIQUE SUR UN DINITRILE AROMATIQUE

Diéthyl-7-7' p-p'-bitolyldi-imine-7-7' :

$(C_{18}H_{20}N_2)$.

Le bromure d'éthylmagnésium est obtenu à la manière habituelle à partir de 1,44 g. de magnésium et 7 g. de bromure d'éthyle (nous employons le double de la quantité théorique du bromure d'éthylmagnésium). Au magnésien, on ajoute peu à peu, en agitant, une solution chaude de 3,06 g. de dinitrile dicyan-4-4' biphényle dissous dans 80 g. de benzène anhydre. Il se forme immédiatement un précipité rougeâtre. On laisse poursuivre la réaction à froid durant 2 heures, en agitant fréquemment. On chauffe ensuite au bain-marie à 55°-60° pendant 3 heures. La combinaison azotobromomagnésienne ne se dépose pas, même après un repos de 10 heures et se présente sous forme d'une bouillie épaisse. On décompose ce complexe par un courant de gaz chlorhydrique sec et on centrifuge les chlorhydrates ainsi obtenus. Après les avoir lavés deux fois par le benzène qu'on sépare également par centrifugation, les chlorhydrates sont mis en suspension dans le même solvant et violemment agités dans une atmosphère d'ammoniac sec jusqu'à complète décomposition. On sépare par centrifugation la solution benzénique de l'imine ainsi régénérée.

Lorsqu'on essaye de distiller le benzène pour concentrer la solution en vue de faire cristalliser l'imine, on constate qu'elle se condense avec dégagement d'ammoniac. Cette condensation ne se produit que très peu si on évapore le solvant dans le vide, mais ceci nécessite plusieurs heures. D'autre part, on peut précipiter l'imine de sa solution benzénique par un grand excès d'éther de pétrole dans lequel elle est insoluble. Nous avons essayé ces deux méthodes. Le produit obtenu par l'évaporation du benzène dans le vide est coloré en jaune orangé et fond à 128°-130° en se décomposant (capillaire scellé), tandis que les cristaux provenant de la précipitation par l'éther de pétrole sont beaucoup moins colorés en jaune et ils fondent également avec décomposition à 132°.

Nous avons obtenu en tout 2,4 g. de l'imine, ce qui correspond à 60 o/o du rendement théorique. Il serait possible d'améliorer ce rendement, car nous avons constaté qu'après la décomposition du chlorhydrate par l'ammoniac sec, l'extraction de l'imine n'était pas complète. Malheureusement, en raison du manque de matière de départ, nous n'avons pu refaire ces expériences pour améliorer le rendement ainsi que pour obtenir une imine très pure. En fait, elle est souillée de traces d'impureté provenant du dinitrile qu'on n'arrive pas à éliminer même par passage au sel de l'imine, comme dans le cas de la diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'. La méthode employée dans ce dernier cas (purification par cristallisation dans le benzène, suivie d'une ou deux cristallisations dans le dioxane) n'est pas utilisable à cause de la grande sensibilité de l'imine à l'action de la chaleur.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 10,8. — Calc. : N, 10,6

Hydrolyse (ClH 2N) : On obtient une molécule de dicétone dipropyonyl-4-4' biphényle et deux molécules de chlorure d'ammonium.

La cétone brute obtenue par l'hydrolyse fond à 157°-160°. Après deux cristallisations dans un mélange de benzène et d'un peu d'alcool éthylique, elle fond à 169° au lieu de 163°-165° indiqué par De Milt et Sartor (29) qui la purifient par cristallisation dans un mélange d'alcool éthylique et pyridine.

La dicétimine très peu soluble dans l'éther se dissout très bien dans les alcools méthylique et éthylique. Elle est moins soluble dans le dioxane que dans le benzène et le toluène dans lesquels elle est un peu soluble à froid, mais se dissout facilement à chaud. Comme toutes les imines, elle donne des sels avec des acides. Nous en avons préparé le dichlorhydrate.

Dichlorhydrate de la diéthyl-7-7' p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'*. — On fait passer un courant de gaz chlorhydrique sec dans une solution benzénique de l'imine. Le sel précipité sous forme de flocons jaune orangé est centrifugé et lavé d'abord par le benzène, puis deux fois par l'éther. Après dessiccation dans le vide, ce sel soumis à l'analyse, a donné les résultats suivants :

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 8,25. — Calc. : N, 8,3.

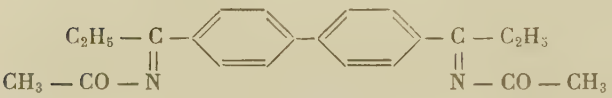
Hydrolyse : Les quantités de la dicétone et de chlorure d'ammonium obtenues correspondent à celles calculées pour le disel.

L'analyse montre que le sel examiné est le dichlorhydrate de la diéthyl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7'. Comme le dichlorhydrate de la dicétimine précédente, il n'est que très peu soluble dans le chloroforme ainsi que dans l'eau. Il fond avec décomposition à 277°-280° au bloc Maquenne.

Poursuivant l'étude de la dicétimine, nous avons préparé son dérivé diacétylé. La théorie prévoit pour ce genre de dérivé la formation des stéréoisomères géométriques dus à la double liaison à l'azote et effectivement nous avons constaté leur présence dans le cas qui nous occupe. En même temps nous avons essayé de déterminer les conditions favorisant la formation de l'un ou de l'autre des isomères possibles et, pour ce faire, nous avons effectué cette acétylation par deux méthodes différentes.

L'une de ces méthodes consiste à faire réagir l'anhydride acétique directement sur la dicétimine et la seconde par action du même réactif sur la combinaison azotobromomagnésienne obtenue par condensation du dinitrile avec le bromure d'éthylmagnésium.

Diéthyl-7-7' p-p'-bitolyldiacétyldi-imine-7-7' :



$(C_{22}H_{24}O_2N_2)$.

Préparation par la première méthode. — On fait réagir l'anhydride acétique en grand excès sur la dicétimine qui se dissout complètement, mais au bout d'environ 1 heure, on constate le début de formation d'un dépôt cristallin. On laisse poursuivre la réaction à froid pendant 6 heures et on l'achève par chauffage au bain-marie à 100° durant 3 heures. Après refroidissement, on essore le dérivé acétylé qui s'est déposé sous forme de cristaux blancs et on le lave d'abord à l'anhydride acétique et puis à l'éther. Le produit obtenu fond à 308° au bloc Maquenne comme celui préparé par la deuxième méthode et donne les résultats analytiques correspondant au dérivé diacétylé.

Le filtrat est soumis à la distillation dans le vide pour éliminer l'anhydride acétique et le dérivé acétylé est précipité par l'éther. On l'essore et le lave à l'alcool méthylique et ensuite à l'éther. Le produit fond à 219°-226°. On obtient à peu près la même quantité que l'isomère F. 308°. Le dosage d'azote ainsi que l'hydrolyse qualitative correspondant bien au dérivé diacétylé de la dicétimine, nous pensons que le produit est un mélange des isomères. Ne possédant que très peu de substance, il ne nous a pas été possible d'entreprendre une séparation complète des isomères ainsi que nous l'avons fait dans le cas des dérivés diacétylés de la diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6.

Préparation du dérivé diacétylé par la deuxième méthode. — On condense comme précédemment 1,53 g. de dinitrile dicyan-4-4' biphényle avec le bromure d'éthylmagnésium préparé à partir de 0,72 g. de magnésium et 3,6 g. de bromure d'éthyle. On refroidit alors dans la glace la combinaison azotobromomagnésienne et on

introduit petit à petit en agitant 5 g. d'anhydride acétique dissous dans son volume d'éther. On laisse poursuivre la réaction à la température ambiante pendant 1 heure et on chauffe ensuite à douce ébullition durant 3 heures au bain-marie. (Même après 2 heures de repos, le précipité ne se dépose pas suffisamment pour permettre la décantation du liquide contenant l'excès des réactifs). Après avoir refroidi le ballon dans la glace, nous introduisons 35 cm^3 d'alcool éthylique absolu qui dissout le complexe mais il se forme en même temps au fond du récipient un dépôt visqueux qui ne se dissout pas, même après un chauffage à l'ébullition durant 45 minutes.

Après refroidissement, le liquide et la masse visqueuse sont décomposés séparément sur de l'eau glacée additionnée d'un peu de chlorure d'ammonium. Le dérivé acétylé qui se sépare sous forme d'un précipité blanc au cours de chacune de ces décompositions, est essoré et lavé à l'alcool éthylique et puis à l'éther.

Nous avons obtenu 0,2 g. (F. 220°-225°) par décomposition du liquide et 1,67 g. (F. 240°-246°) par celle de la masse visqueuse.

La solution benzénique est décantée de la solution aqueuse et desséchée sur le sulfate de sodium. On distille le benzène et élimine dans le vide l'anhydride acétique ainsi que le peu d'alcool tertiaire qui aurait pu se former par action de l'excès de bromure d'éthylmagnésium sur l'anhydride acétique. En reprenant le résidu par l'éther, il précipite un peu de produit légèrement jaunâtre qu'on essore et lave à l'alcool méthylique. On obtient 0,16 g. d'une substance fondant à 215°-224°.

Ces différentes fractions sont constituées par un mélange des isomères. En vue d'isoler l'isomère fondant à 308° obtenu dans l'expérience précédente, nous avons fait bouillir pendant quelques instants la substance fondant à 240°-246° avec de l'alcool méthylique, puis l'avons filtrée. Le produit restant fond à 308° au bloc Maquenne. Le filtrat laisse déposer un peu de produit fondant également à 308°. En tout nous obtenons 1,3 g. de cet isomère. C'est donc l'isomère fondant le plus haut qui se forme en majeure partie.

Il est soluble à chaud dans l'anhydride acétique et un peu à chaud dans les alcools méthylique et éthylique, le dioxane et l'acétate d'éthyle. Il est insoluble dans les hydrocarbures tels que benzène et toluène. Cristallisé dans un grand excès d'alcool méthylique, on obtient de très fines aiguilles prismatiques fondant à 308° (bloc Maquenne).

Les deux fractions fondant respectivement à 308° et à 220°-225° sont soumises à l'analyse :

	Substance F. 308°		Substance F. 220°-225°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o N . .	8,12		8,23
Calc. pour le dérivé diacétylé : N.		8,04	

Hydrolyse : La substance F. 308° hydrolysée en présence d'acide chlorhydrique dilué nous fournit la dicétone et le chlorure d'ammonium en quantités correspondant au dérivé diacétylé.

Il résulte de ces expériences que l'action directe de l'anhydride acétique sur la dicétimine favorise considérablement la formation de l'isomère fondant le plus bas tandis que si on fait réagir l'anhydride sur le complexe azotobromomagnésien, c'est l'isomère fondant le plus haut qui se forme en grand excès.

TROISIÈME PARTIE

DICÉTIMINE ARYL-ALIPHATIQUE PAR ACTION D'UN MAGNÉSIEN AROMATIQUE SUR UN DINITRILE ALIPHATIQUE

CHAPITRE PREMIER

L'hexandinitrile-1-6 (adiponitrile) que nous avons employé au cours de ce travail est obtenu à partir de l'acide adipique en passant par son diester méthylique, lequel par action d'ammoniac aqueux conduit à l'hexandiamide-1-6. La déshydratation de celle-ci par l'anhydride phosphorique en grand excès, effectuée sous pression réduite (2 mm.) fournit le nitrile avec un rendement de 55 o/o. E_{20} : 169°.

Les raies en fréquence Raman et leur intensité :

145	2	965	1	1814	0
173	2	1005 ?	2	2056	0
220	3 fl	1047	3 fl	2200	0
282	1	1078	3 fl	2252	7
319	1	1112 ?	1	2500	3
367 } 388 }	5 b	1175 ± 10 ?	1 b	2793	7
		1254	1 fl	2831	1
486	0	1288	1	2879	4
542	0	1310	2	2941	5 fl
804	4	1355	6	2970	3
899	2	1430	5	3054	4
930	1	1453	4		

fl = floue ; b = bande ; ? = douteuse.

Nous avons mesuré l'absorption du nitrile dans l'ultra-violet. Ces mesures ont été effectuées sur le produit pur ainsi qu'en solution dans l'alcool éthylique absolu et nous avons constaté qu'en analogie avec les mononitriles aliphatiques saturés (Grunfeld) (48) l'hexandinitrile-1-6 présente une absorption continue, jusqu'à environ 2 900 Å.

Nous avons en outre estimé intéressant d'obtenir le spectre Raman du dinitrile qui, à notre connaissance, n'a pas encore été publié.

Action du bromure de phénylmagnésium sur le hexandinitrile-1-6 (adiponitrile). — Le complexe azotobromomagnésien obtenu par condensation d'adiponitrile avec le bromure de phénylmagnésium a été traité de deux manières différentes au cours de nos expériences. Tout d'abord, nous avons opéré par la première méthode qui consiste à décomposer le complexe à — 15° sur un mélange de chlorure d'ammonium et glace pilée ; précipiter par un acide le sel de l'imine de sa solution éthérée préalablement desséchée sur le sulfate de sodium et régénérer l'imine par action d'ammoniac sec sur le sel mis en suspension dans l'éther anhydre. Nous avons constaté que l'imine se condense rapidement avec dégagement d'ammoniac et qu'elle est très sensible à l'humidité. Le rendement en imine obtenue par cette méthode est de l'ordre de 25 o/o.

Nous avons alors employé la méthode préconisée par Moureu et Mignonac pour les imines aryl-aliphatiques, qui consiste à transformer directement le complexe azotohalogénomagnésien en sel d'imine par un acide et de décomposer celui-ci par ammoniac sec pour en libérer l'imine. Au cours de notre travail, nous avons constaté qu'il était avantageux d'utiliser l'acide sulfurique très pur au lieu d'acide chlorhydrique gazeux. Le rendement en imine par cette méthode varie entre 30 et 40 o/o.

Préparation de la diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6 :

$$C_6H_5 - C(=NH) - CH_2 - CH_2 - CH_2 - CH_2 - C(=NH) - C_6H_5 \qquad (C_{18}H_{20}N_2).$$

On prépare le bromure de phénylmagnésium (1) à partir de 3,21 g. de magnésium et 21 g. de bromobenzène au sein d'environ 80 cm³ d'éther anhydre. Ensuite, dans l'espace d'environ 40 minutes, on introduit goutte à goutte et en agitant 6 g. d'adiponitrile émulsionné dans 20 cm³ d éther anhydre. Il se forme immédiatement un précipité

(1) Ceci représente 20 o/o en excès de la quantité théorique. On a intérêt à l'utiliser en petit excès pour que la condensation avec le nitrile soit aussi complète que possible.

blanc grisâtre qui, petit à petit, se colore en jaune serin et s'agglomère en partie. On agite mécaniquement durant 2 heures, on chauffe ensuite à reflux à douce ébullition pendant 4 heures et on laisse reposer toute la nuit.

Le lendemain on décante la solution éthérée surnageante (2) qui peut contenir le bromure de phénylmagnésium ainsi que le nitrile qui n'aurait pas réagi, on lave par décantation la combinaison azoto-bromomagnésienne à l'éther anhydre. On y ajoute environ 120 cm³ d'éther, on refroidit le ballon dans la glace et on introduit goutte à goutte, en agitant, la quantité calculée d'acide sulfurique pur mélangé à un peu d'éther anhydre. Le précipité formé est séparé par centrifugation et lavé deux fois à l'éther.

Les sulfates, mis en suspension dans le même solvant, sont violemment agités dans une atmosphère d'ammoniac sec jusqu'à complète décomposition. L'imine, ainsi libérée, passe en solution dans l'éther qui se colore en jaune. Après l'avoir séparée par centrifugation, on évapore l'éther dans le vide, à l'abri de toute trace d'humidité. Au fur et à mesure que la solution se concentre, on constate que les cristaux, presque incolores, qui se forment sur les parois du récipient se colorent en jaune orangé, ce qui est dû à la condensation de l'imine.

On obtient 5,3 g. (ceci correspond à 35 o/o de rendement en imine) d'une masse très visqueuse, colorée d'abord en jaune légèrement orangé qui dégage abondamment de l'ammoniac et dont la coloration s'intensifie de plus en plus.

Anal. (Kjeldahl) : Les échantillons I et II des deux préparations différentes ont donné les résultats suivants :

Tr. o/o : N, (I) 10,29. (II) 9,85. — Calc. pour $C_{18}H_{20}N_2$: N, 10,6.

Hydrolyse : (25 cm³ ClH. 2N. 3 heures. 100°).

	Substance 1,165 g.
Diphényl-1-6 hexandione-1-6 . . .	Tr. 1.083 g. — Calc. 1,169 g.
Chlorure d'ammonium	Tr. 0,458 g. — Calc. 0,470 g.

En vue d'obtenir le produit plus pur, nous avons essayé de le distiller sous pression réduite, à l'abri de toute trace d'humidité (rentrée d'air munie d'un tube à soude caustique en pastilles pour retenir CO_2 et H_2O).

L'imine provenant de la condensation de 3 g. du nitrile est soumise à distillation dans le vide. On recueille 1,3 g. d'un liquide jaune très visqueux, distillant à 160°-162° sous 3 mm. qui ne cristallise pas, ne dégage pas d'ammoniac comme l'imine, mais s'hydrolyse au contact

(2) La solution éthérée nous fournit un peu de la dicétone correspondante ainsi que du diphényl et une masse résineuse brune provenant de la polymérisation du dinitrile.

de l'humidité. L'analyse montre que ce n'est pas la cétimine cherchée, mais son produit de condensation, la cétisocétimine. Le résidu dans le ballon, qui ne distille pas, même à la température de 250° du bain d'huile, est goudronneux et contient de l'azote. Il ne nous a pas été possible d'en effectuer une analyse complète.

Anal. (Kjeldahl) : Substance E_3 : 160°-162°.
Tr. o/o : N, 5,38. — Calc. pour $(C_{18}H_{17}N)_n$, N, 5,66.

Hydrolyse : (25 cm³ ClH. 2N. 3 heures. 100°).

	Substance 0,832 g.
Diphényl-1-6 hexandione-1-6 . . .	Tr. 0,837 g. — Calc. 0,896 g.
Chlorure d'ammonium	Tr. 0,168 g. — Calc. 0,180 g.

Cette dicétimine, malgré son poids moléculaire élevé (P. M. 264) résiste mal à l'action de la chaleur et se condense rapidement en cétisocétimine.

D'autre part, l'imine gardée à 0° dans un tube scellé se prend en masse cristalline au bout de 3-4 jours, mais il ne nous a pas été possible d'en séparer la cétimine pure afin de déterminer son point de fusion.

Disulfate de diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6. — A une solution d'imine refroidie dans la glace, on ajoute goutte à goutte et en agitant, la quantité théorique d'acide sulfurique pur dissous dans un peu d'éther anhydre. Le sulfate de la cétimine qui précipite immédiatement sous forme de flocons colorés en jaune crème est centrifugé et lavé deux fois à l'éther anhydre et les traces d'éther chassées dans le vide. Soumis à l'analyse, il a donné les résultats suivants :

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 5,69. — Calc. pour le disulfate acide : N, 6,08. — Calc. pour le sulfate neutre : N, 7,73.

Hydrolyse : (10 cm³ H_2O. 1 heure. 100°).

	Substance 0,571 g.		
	Dicétone	Sulfate acide d'ammonium	Sulfate neutre d'ammonium
Trouvé	0,309 g.	0,2885 g.	
Calc. pour le disulfate acide.	0,330 g.	0,2885 g.	
Calc. pour le sulfate neutre .	0,4195 g.		0,2082 g.

Le sel examiné, bien que pas très pur, est suivant l'analyse, le disulfate acide de la diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6. Peu soluble dans l'eau à froid, il se dissout un peu à chaud dans l'alcool éthylique rigoureusement absolu d'où il peut cristalliser. Il s'hydrolyse très facilement, même à froid, au contact de l'eau. Chauffé en tube capil-

laire scellé au bain d'acide sulfurique, il commence à jaunir à 166° et fond à 168°-169°.

En vue de compléter notre étude de la dicétimine, nous avons préparé son dérivé diacétylé. La dicétimine n'étant pas très stable en raison de sa très grande tendance à la condensation, nous avons employé la méthode qui consiste à faire réagir l'anhydride acétique sur le complexe azotobromomagnésien. Nous avons entrepris la séparation des stéréoisomères prévus par la théorie et avons réussi à en isoler deux à l'état de très grande pureté.

Diphényl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6 :

$$C_6H_5-C(=N-CO-CH_3)-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-C(=N-CO-CH_3)-C_6H_5 \qquad (C_{22}H_{24}O_2N_2).$$

On prépare la combinaison azotobromomagnésienne en condensant comme précédemment 9 g. de dinitrile avec le bromure de phénylmagnésium préparé à partir de 4,8 g. de magnésium et 30,5 g. de bromobenzène. Après un repos de quelques heures, on décante la couche éthérée et on lave le complexe à l'éther. On ajoute de l'éther et refroidit le récipient dans la glace. On introduit alors, peu à peu et en agitant, 30 g. d'anhydride acétique dissous dans son volume d'éther. La masse réactionnelle est agitée mécaniquement à la température ambiante pendant 2 heures et puis chauffée à douce ébullition au bain-marie pendant 4 heures. Après refroidissement et lorsque tout le précipité est bien déposé, on décante la couche éthérée et on lave le solide à l'éther. En refroidissant le récipient dans la glace, on introduit 45 g. d'alcool éthylique absolu qui dissout le précipité et la solution devient rouge. On chauffe alors au bain-marie pendant une demi-heure environ.

La solution alcoolique est décomposée, après refroidissement, par l'eau glacée à laquelle on a ajouté un peu de chlorure d'ammonium pour dissoudre la magnésie éventuellement formée. Le dérivé acétylé précipité sous forme d'un produit blanc est essoré, lavé à l'alcool, puis à l'éther et desséché dans le vide.

Pour éliminer les résines dont la substance est souillée, on la chauffe à reflux pendant quelques instants, avec de l'éther contenant un peu d'alcool et on filtre. Du filtrat, on récupère une substance fondant à 150°-160° qui, par cristallisation dans l'alcool méthylique, donne un peu de produit F. 184°-185°.

La substance insoluble dans le mélange éther-alcool est composée des stéréoisomères du dérivé diacétylé de la dicétimine. Elle représente environ 22 0/0 de la quantité théorique.

La séparation complète des isomères est très longue et occasionne, en outre, des pertes considérables du produit. A cet effet, nous utili-

sons la différence de solubilité des isomères et la cristallisation fractionnée.

La substance F. 185° est bien soluble à chaud dans l'alcool méthylique, tandis que son isomère ne s'y dissout que relativement très peu. Ceci permet d'éliminer la totalité du premier par dissolution dans ce solvant. Le produit restant fond alors vers 250°, on le dissout dans le phénol et précipite par l'éther. On l'obtient sous forme de cristaux qu'on lave plusieurs fois à l'éther en vue d'enlever toute trace de phénol. Il fond à 254°. Le produit obtenu de la solution alcoolique, par cristallisation fractionnée, est recristallisé dans le même solvant. On arrive ainsi à séparer deux isomères purs fondant respectivement à 185° et à 254°, ce dernier s'obtenant en léger excès. Cette isomérie est due à l'azote.

	Substance F. 185°	Substance F. 254°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N. . . .	8,02	8
Calc. pour le dérivé diacétylé : N . .	8,04	

Hydrolyse : Chacune de ces deux substances hydrolysées en présence d'acide chlorhydrique dilué, nous donne la dicétone et le chlorure d'ammonium en quantités prévues pour la diphényl-1-6 hexandiacétyldiimine-1-6.

La substance F. 185° cristallise dans l'alcool méthylique sous forme d'aiguilles qui, vues au microscope polarisant, présentent l'extinction tantôt droite, tantôt oblique par rapport à l'allongement, ce qui fait penser qu'il s'agit d'un corps monoclinique, tandis que son isomère (F. 254°) cristallise dans le même solvant sous forme de prismes tricliniques, hyalins, de 3 à 4 mm. de longueur, présentant une extinction oblique au microscope polarisant.

Une preuve supplémentaire est fournie par les résultats de l'hydrogénation catalytique de chacun de ces isomères, lesquels, ainsi que nous allons le voir, nous donnent des produits identiques.

CHAPITRE II

PRÉPARATION DE DIPHÉNYL-1-6 HEXANDIACÉTYLDIAMINE-1-6 PAR HYDROGÉNATION DES DÉRIVÉS DIACÉTYLÉS DE LA DIPHÉNYL-1-6 HEXANDI-IMINE-1-6

$$\begin{array}{l} C_6H_5-CH-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-CH-C_6H_5 \\ \quad\quad | \quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad\quad | \\ CH_3-CO-NH \quad\quad\quad\quad\quad HN-CO-CH_3 \end{array} \qquad (C_{22}H_{28}O_2N_2).$$

a) *Hydrogénation de l'isomère F. 185°.* — Cette hydrogénation a été effectuée d'abord au sein d'alcool méthylique où nous avons constaté que peu après le début et au fur et à mesure que la réaction

progresse, il précipite un produit blanc qui ne se dissout pas, même en élevant la température à 38°. Cependant, l'absorption d'hydrogène continue, mais l'élimination du catalyseur à la fin de la réaction est considérablement gênée à cause du peu de solubilité du produit.

Nous avons alors hydrogéné au sein d'un mélange de phénol et alcool méthylique.

1 g. de substance dissous dans le mélange de 15 g. de phénol et 5 cm^3 d'alcool méthylique est soumis à l'hydrogénation à température ambiante en présence de nickel de Raney. Elle est rapide au début, puis diminue progressivement (33,6 o/o en 30 minutes ; 66,9 o/o en 1 h. 30) et s'achève en 4 heures environ.

Après avoir éliminé le catalyseur par filtration, on ajoute de l'éther qui précipite le produit sous forme de cristaux au bout de quelques heures. On l'essore et lave, d'abord à l'alcool méthylique, puis à l'éther. On obtient environ 0,6 g. d'une substance cristallisée sous forme de fines aiguilles microscopiques. F. 257°.

Le filtrat, après en avoir distillé l'éther, l'alcool méthylique ainsi que la majeure partie du phénol dans le vide, nous donne par addition d'éther 0,33 g. d'un précipité blanc qui, recristallisé dans l'alcool méthylique, se présente sous forme de très petits prismes. F. 216°-218°.

Ces deux substances résistent à l'hydrolyse en présence d'acide chlorhydrique dilué et leur dosage d'azote correspond au dérivé diacétylé de la diphényl-1-6 hexandiamine-1-6.

b) *Hydrogénation de l'isomère F. 254°.* — L'hydrogénation de cet isomère devrait nous donner également tous les deux ou du moins l'un des corps que nous venons d'obtenir à partir de l'isomère F. 185°. Pour vérifier ce fait, nous avons soumis à hydrogénation à température ambiante 1 g. de substance dissous dans le mélange de 25 g. de phénol et 12 cm^3 d'alcool méthylique en présence de nickel de Raney. L'absorption d'hydrogène qui est rapide au début diminue progressivement et s'achève en 3 h. 1/2 environ.

Après élimination du catalyseur, on sépare les produits comme dans le cas précédent et on obtient 0,53 g. d'une substance cristallisée sous forme de fines aiguilles microscopiques. F. 257°-258° ainsi que 0,36 g. de très petits prismes F. 217°-218°.

Ces deux corps sont identiques à ceux isolés précédemment car ils résistent à l'hydrolyse acide et leur teneur en azote correspond bien au dérivé diacétylé de la diphényl-1-6 hexandiamine-1-6.

	Substance F. 257°-258°	Substance F. 217°-218°
Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N	8,2	8

Calc. pour la diphényl-1-6 hexandiacétyldiamine-1-6 : N, 7,95.

Ces hydrogénations nous prouvent que la diphényl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6 se présente sous forme d'isomères et que, comme l'α-α'-diphényl *p-p'*-bitolyldiacétyldiamine-7-7', la diphényl-1-6 hexandiacétyldiamine-1-6 se présente sous forme de stéréoisomères.

CHAPITRE III

ACTION DE L'α-NAPHTYLBROMOMAGNÉSIUM SUR LE HEXANDINITRILE-1-6

Nous avons pensé que si dans la diphényl-1-6 hexandi-imine-1-6 on remplaçait les groupements phényl par ceux de naphtyl, ceux-ci étant plus lourds, pourraient peut-être contribuer à diminuer l'instabilité de l'imine. A cet effet, nous avons d'abord essayé de préparer la di-α-naphtyl-1-6 hexandione-1-6 par condensation du dinitrile avec de l'α-naphtylbromomagnésium, mais nous avons constaté la formation, en quantité considérable, d'une masse résineuse qui empêche de séparer la dicétone ne se formant probablement qu'en très petite quantité. Nous avons alors tenté de préparer le dérivé diacétylé de la dicétimine qui, étant donné le peu de solubilité des dérivés diacétylés en général pourrait sans doute être isolé plus facilement.

Préparation de la di-α-naphtyl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6.

$$C_{10}H_7-\underset{\displaystyle CH_3-CO-N}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-CH_2-CH_2-CH_2-CH_2-\underset{\displaystyle N-CO-CH_3}{\overset{\displaystyle \|}{C}}-C_{10}H_7 \qquad (C_{30}H_{28}O_2N_2).$$

Nous préparons le bromure d'α-naphtylmagnésium à partir de 2,88 g de magnésium et 25 g. d'α-bromonaphtalène au sein d'environ 70 cm³ d'éther. Le magnésien se précipite en partie et afin qu'il n'empêche pas l'attaque du magnésium de se poursuivre, il est nécessaire d'agiter constamment.

Lorsque le magnésien est prêt, on introduit à chaud, en agitant et goutte à goutte, 5,4 g. de dinitrile adipique émulsionné dans environ 15 cm³ d'éther. On maintient le mélange à douce ébullition pendant 5 heures. Après refroidissement, on décante la couche éthérée (1) et lave à l'éther le solide ainsi que l'huile visqueuse rouge restante. On ajoute de l'éther, refroidit le ballon dans la glace et on introduit lentement 20 g. d'anhydride acétique dissous dans son volume

(1) La décantation et le lavage s'effectuant mal, on n'arrive pas à enlever complètement la couche éthérée.

d'éther. Le mélange réactionnel est chauffé à reflux au bain-marie durant 5 heures. Après refroidissement, la couche éthérée est décantée (1), le résidu lavé à l'éther et additionné de 20 g. d'alcool éthylique absolu pour dissoudre le complexe. On chauffe pendant quelques instants et après refroidissement, la solution alcoolique rouge est décomposée par l'eau glacée, contenant un peu de chlorure d'ammonium. On décante la couche éthérée surnageante qu'on dessèche sur le sulfate de sodium. On distille l'éther, on chasse dans le vide l'anhydride restant et on ajoute de l'éther en vue de séparer le produit de la masse résineuse. Au bout d'un certain temps, il se dépose un produit blanc qu'on essore, qu'on remet dans l'alcool méthylique chaud et qu'on filtre à nouveau.

On obtient ainsi environ 1,5 g. du produit pur qui, cristallisé dans un mélange de phénol et éther, fond à 260°-262°. Il se forme probablement des isomères mais nous n'avons pas réussi à séparer davantage de produits de la masse résineuse.

Anal. (Kjeldahl) : Tr. o/o : N, 6,12. — Calc. pour le dérivé diacétylé : N, 6,25.

Le résultat analytique correspond bien au dérivé diacétylé du di-α-naphtyl-1-6 hexandi-imine-1-6.

Vu la formation énorme des résines et le peu de rendement en dérivé diacétylé (environ 7 o/o), nous n'avons pas entrepris de préparer et d'isoler la dicétimine.

CONCLUSIONS

Au cours de ce travail dont le but était de préparer les dicétimines et leurs dérivés, étudier leurs propriétés tant au point de vue stabilité que réactivité et de les comparer avec les monocétimines et leurs dérivés, nous avons montré, en isolant pour la première fois, les trois dicétimines, qu'il est possible d'obtenir des corps ayant deux fonctions cétimine et que la méthode de préparation des cétimines de Moureu et Mignonac est également applicable pour l'obtention des dicétimines aromatiques et mixtes.

Les dicétimines aromatiques, comme les monocétimines aromatiques sont stables et leur stabilité est supérieure à cause de leur poids moléculaire élevé.

Les dicétimines mixtes sont faciles à obtenir à l'état de pureté avec un bon rendement, par action d'un organomagnésien aliphatique sur un dinitrile aromatique. Leur poids moléculaire élevé contribue considérablement à accroître leur stabilité car la condensation avec dégagement d'ammoniac pour former les cétisocétimines est relative-

ment très lente si l'on tient compte du fait que l'existence des deux fonctions augmente de beaucoup les chances de la condensation.

Par contre, les dicétimines mixtes s'obtiennent plus difficilement et avec un rendement inférieur lorsqu'on part du dinitrile de la série aliphatique. Ceci est dû au fait que ces dinitriles réagissent, comme d'ailleurs les mono-nitriles aliphatiques, sous la forme cétène-imine et ainsi il se produit d'autres réactions. Ce fait contribue beaucoup à diminuer le rendement en cétimine.

Toutes les dicétimines réagissent de la même manière que les mono-cétimines et donnent des di-sels par action des acides minéraux et organiques. Il faut remarquer ici, qu'avec les diacides, ces cétimines, malgré leurs deux fonctions, ne donnent que des sels acides.

Elles donnent des dérivés diacétylés qui, comme nous l'avons démontré, peuvent exister sous forme de stéréo-isomères. La méthode de préparation peut avoir une influence sur la formation de l'un ou de l'autre de ces isomères. Nous avons montré que l'action directe de l'anhydride acétique sur la dicétimine favorise la formation de l'isomère fondant le plus bas, tandis que l'action du même réactif sur la combinaison azotobromomagnésienne favorise la formation de celui fondant le plus haut.

En hydrogénant, en présence de nickel de Raney, la diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ ainsi que la diphényl-7-7′ *p-p′*bitolyldiacétyl di-imine-7-7′ et la diphényl-1-6 hexandiacétyldi-imine-1-6, nous avons montré que comme les cétimines simples et leurs dérivés acétylés, les dicétimines et leurs dérivés diacétylés, en fixant deux molécules d'hydrogène, nous conduisent facilement aux diamines primaires et à leurs dérivés diacétylés correspondants. Dans le cas de ces derniers, nous avons constaté la formation de stéréo-isomères.

Nous avons en outre étudié l'action des amines primaires sur la dicétimine : diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′ et avons constaté qu'elle se condense avec les amines de la même manière que les monocétimines avec dégagement d'ammoniac et nous donne les dicétimines disubstituées. La réactivité des amines extra-nucléaires (ex. β-phényléthylamine) est beaucoup plus grande que celle des amines nucléaires. Nous avons ainsi préparé quatre dicétimines di-substituées. Ici aussi, nous avons constaté la formation des isomères dans le cas de la (N-N′-β-phényléthyl) diphényl-7-7′ *p-p′*-bitolyldi-imine-7-7′.

Les dicétimines disubstituées donnent des diamines bis-secondaires en fixant deux molécules d'hydrogène en présence de nickel de Raney. Ces diamines donnent les disels, particulièrement les chlorhydrates que nous avons préparés. Nous n'avons pu obtenir que trois diamines bis-secondaires à l'état de pureté. La (N-N′-α-naphtyl) α-α′-diphényl *p-p′*-bitolyldiamine-7-7′ n'a pu être obtenue étant donné qu'à la température d'hydrogénation, les noyaux naphtaléniques

s'hydrogènent partiellement en même temps que les fonctions imine.

En suivant la condensation de la dicétimine : diphényl-7-7' *p-p'*-bitolyldi-imine-7-7' avec les diverses amines ainsi que l'hydrogénation de la dicétimine et de ses dérivés, nous constatons que les deux fonctions imine, réagissant en même temps, ont la même réactivité.

Ces résultats nous prouvent qu'il est possible de préparer les dicétimines et que la méthode de Moureu et Mignonac est parfaitement applicable à leur obtention.

BIBLIOGRAPHIE

1. Tiemann. — *Ber.*, 1895, **28**, 1080.
   Mahla. — *Ber.*, 1896, **29**, 2807.
   Mering. — *Ber.*, 1896, **29**, 2808.
2. Hantzsch et Kraft. — *Ber.*, 1891, **24**, 3516.
3. Blaise. — *C. R.*, 1901, **132**, 38 et **133**, 1217.
4. Plancher et Giumelli. — *Atti. Reale Accad. déc. Lincée.*, 1909, **18**, 394-396.
5. Kliegl. — *Ber.*, 1910, **43**, 2494.
6. Ch. Moureu et G. Mignonac. — *C. R.*, 1913, **156**, 1801 ; 1914, **158**, 1395 ; 1914, **159**, 149.
7. Bellet. — *Thèse Nancy*, 1913.
8. Tchitchibabine et Koriaguine. — *Journ. Soc. Phys. Chim. Russe*, 1913, **45**, 1823.
9. Bary. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1922, **31**, 397.
10. Bruylants. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1923, **32**, 307.
11. Jaspers. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1925, **34**, 182.
12. Ramart-Lucas et Salmon-Legagneur. — *Bull. Soc. Chim.*, 1928, **43**, 321.
13. Bruylants et Gevaert. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1923, **32**, 317.
14. Jirou. — *Thèse Strasbourg*, 1930.
15. Willstätter et Pfannenstiel. — *Ber.*, 1904, **37**, 4605.
16. Cordone. — *Helv. Chim. Acta*, 1924, **7**, 956.
17. Grignard et Tissier. — *C. R.*, 1901, **132**, 831.
18. Braun et Sobecki. — *Ber.*, 1911, **44**, 1918.
19. Hepwort. — *Journ. Chem. Soc. London*, 1921, **119**, 1244.
20. Houben. — *Ber.*, 1905, **38**, 3796.
21. Votocek et Köhler. — *Ber.*, 1914, **47**, 1219.
22. Bodroux. — *Bull. Soc. Chim.*, 1904, **31**, 33.
23. Bruhat et Thomas. — *C. R.*, 1926, **183**, 297.
24. Blaise. — *C. R.*, 1901, **132**, 40.
25. Grignard, Bellet et Courtot. — *Ann. Chim.*, 1919, **12**, 364.
26. Bruylants. — *Bull. Acad. Sci. Belg.*, 1923, **9**, 37.
27. Bruylants et Dewael. — *Bull. Acad. Sci. Belg.*, 1926, **12**, 464.
28. Compère. — *Bull. Soc. Chim. Belg.*, 1935, **44**, 523.
29. De Milt et Sartor. — *J. Am. Chem. Soc.*, 1940, **62**, 1954-1955.

30. Virion. — *Thèse Strasbourg*, 1931.
31. Cantarel. — *Thèse Toulouse*, 1942.
32. G. Mignonac. — *Bull. Soc. Chim.*, 1922, **31**, 235.
33. Mettelock. — *Thèse Strasbourg*, 1928.
34. Engler et Heine. — *Ber.*, 1873, **6**, 642.
35. Graebe. — *Ber.*, 1899, **32**, 1678.
36. Weinreich. — *Thèse Toulouse*, 1937.
37. Pauly. — *Ann.*, 1877, **187**, 199.
38. Hantzsch et Kraft. — *Ber.*, 1891, **24**, 3519.
Hantzsch et Von Hornbostel. — *Ber.*, 1897, **30**, 3007.
39. Sommlet. — *C. R.*, 1927, **184**, 1338.
40. Claisen. — *Ber.*, 1896, **29**, 2931.
41. Hoch. — *C. R.*, 1934, **199**, 1428.
42. Montagne et Rousseau. — *C. R.*, 1933, **196**, 1165.
43. Moureu et Mignonac. — *Ann. Chim.*, 1920, **14**, 348.
44. Reddelien. — *Ber.*, 1921, **54**, 3123.
45. Mignonac et Couédic de Kékéran. — *Bull. Soc. Chim.*, 1924, **35**, 671.
46. Pechmann. — *Ber.*, 1888, **21**, 1415.
47. Siegfeld. — *Ber.*, 1892, **25**, 2601.
48. Grunfeld. — *Ann. Chim.*, 1933, **20**, 317.

TABLE DES MATIÈRES

Pages

INTRODUCTION 1

PREMIÈRE PARTIE. — *Dicétimines aromatiques.*

Chapitre premier. — Action d'un magnésien aromatique sur un dinitrile aromatique 6

Chapitre II. — Diamine primaire et diamine diacétylée 11

Chapitre III. — Dicétimines disubstituées 15

Chapitre IV. — Diamines bis-secondaires 21

DEUXIÈME PARTIE. — *Dicétimine arylaliphatique.*

Action d'un magnésien aliphatique sur un dinitrile aromatique. 26

TROISIÈME PARTIE. — *Dicétimine arylaliphatique.*

Action d'un magnésien aromatique sur un dinitrile aliphatique. 30

Chapitre premier. — Hexandinitrile-1-6 : Spectre d'absorption dans U. V., spectre Raman 30

Action du bromure de phénylmagnésium sur l'hexandinitrile-1-6 31

Chapitre II. — Diphényl-1-6 hexandiacétyldiamine-1-6 35

Chapitre III. — Action de l'α-naphtylbromomagnésium sur l'hexandinitrile-1-6 37

CONCLUSIONS 38

INDEX BIBLIOGRAPHIQUE 40

DEUXIÈME THÈSE

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ

Les méthodes physico-chimiques d'analyse des macromolécules.

VU ET APPROUVÉ :
Toulouse, le 15 décembre 1947.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
GASTON DUPOUY.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :
Toulouse, le 16 décembre 1947.
Le Recteur,
Président du Conseil de l'Université,
PAUL DOTTIN.

DÉPÔT LÉGAL : 1950, 2e TRIMESTRE, N° D'ORDRE 1183, MASSON ET Cie, ÉDITEURS, PARIS
BARNÉOUD FRÈRES ET Cie, IMPRIMEURS (31.0566). LAVAL. N° 2143. — 4-1950.